

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2019

(73)

1 - 2

(859 – 860)

Polskie Towarzystwo Chemiczne jest beneficjentem programu "Działalność upowszechniająca naukę - działalność wydawnicza" realizowanego na podstawie umowy 640/P-DUN/2019 w latach 2019-2021. Wartość dofinansowania z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego: 150 700,00 zł. Projekt obejmował zapewnienie i utrzymanie otwartego dostępu do publikacji naukowych czasopisma „Wiadomości Chemiczne” w latach 2019-2021, digitalizację numerów archiwalnych (wydanych przed 1998 r.) oraz uzyskanie numerów DOI dla opublikowanych artykułów - umiędzynarodowienie rangi czasopisma.

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

RADA REDAKCYJNA

RYSZARD ADAMIAK, IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GORECKI,
MIETEK JARONIEC, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

MARCIN DRAĞ, ADAM JEZIEŃSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

REDAKTOR NACZELNY

ZDZISŁAW LATAJKA

SEKRETARZ REDAKCJI

BEATA ŚWIĄTEK-TRAN

e-mail: beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl

BARBARA LATKO (FINANSE)

e-mail: wchem@chem.uni.wroc.pl

KAZIMIERA LUKJAN (KOLPORTAŻ)

e-mail: kazimiera.lukjan@chem.uni.wroc.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: wchem@chem.uni.wroc.pl

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<http://wiad.chem.uni.wroc.pl>

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2019
pISSN 0043-5104
eISSN 2300-0295

Przygotowanie do druku i druk:
Firma Wydawnicza K2, e-mail: k2@druk-k2.pl

OD REDAKCJI

W imieniu własnym i Komitetu Redakcyjnego chciałbym wyrazić słowa podziękowania prof. dr hab. inż. Jerzemu Błażejowskiemu, Prezesowi Polskiego Towarzystwa Chemicznego w kadencji 2016–18, za wsparcie, owocną współpracę i głębokie zaangażowanie w sprawy naszego czasopisma.

Pani prof. dr hab. Izabeli Nowak z okazji objęcia z dniem 1 stycznia 2019 roku zaszczytnej funkcji Prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz całemu Zarządowi życzymy sukcesów na polu działalności Towarzystwa a także liczymy na dalsze wsparcie czasopisma.

*W imieniu Komitetu Redakcyjnego,
prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Redaktor Naczelny*

SŁOWO WSTĘPNE

W ręce Czytelników oddajemy zeszyt „Wiadomości Chemicznych” poświęcony dwudniowemu seminarium zatytułowanemu „Jak chemia obliczeniowa kształtuje strategię badawcze? (obecne trendy i strategie rozwojowe w metodach obliczeniowych)”. Spotkanie to odbyło się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w dniach 19–20 kwietnia 2018 r. Całość wydarzenia zaplanowaliśmy w formie spotkania ekspertów i dwudniowego otwartego seminarium z ich udziałem. Przewidziane były wykłady oraz dyskusje panelowe. W zamierzeniu seminarium służyło nie tylko przekazaniu wiedzy słuchaczom, ale też wymianie myśli naukowej pomiędzy ekspertami (wykładowcami) a uczestnikami spotkania. Dalszym celem było promowanie tematyki badawczej realizowanej w regionalnych, dolnośląskich szkołach wyższych, zaprosiliśmy ekspertów z Politechniki Wrocławskiej, Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu i Uniwersytetu Wrocławskiego. Ważnym elementem spotkania była i wymiana poglądów z ekspertami, z innych regionów kraju; z Politechniki Warszawskiej, Politechniki Krakowskiej i Uniwersytetu Łódzkiego; a także z przedstawicielami firmy farmaceutycznej Physiolution GmbH.

Tematyka spotkania obejmowała:

- metody dynamiczne oraz spektroskopowe w badaniu układów chemicznych;
- nowoczesne metody opisu przestrzeni chemicznej – współczesne spojrzenie na podstawowe pojęcia „atom”, „wiązanie”, „reakcja chemiczna” itp.;
- oddziaływania międzycząsteczkowe z uwzględnieniem wpływu podstawnika oraz nieklasyczne i słabe oddziaływania jako narzędzia racjonalnego projektowania nowych związków i struktur ponad-cząsteczkowych;
- mikroskopowe mechanizmy katalizy na materiałach amorficznych;
- badania struktur białkowych oraz korelacje struktura-aktywność jako narzędzia użyteczne w projektowaniu nowych związków o zadanych właściwościach.

W trakcie trwania dwudniowego seminarium zostało wygłoszonych dziesięć wykładów – cztery w pierwszym i sześć następnym dniu. Szczególną cechą tego spotkania był jego otwarty charakter umożliwiający uczestnictwo wszystkich zainteresowanych osób, zarówno pracowników naukowych, doktorantów jak i studentów. Zorganizowanie seminarium było możliwe dzięki wsparciu finansowemu i logistycznemu, które uzyskaliśmy z programu KNOW realizowanego w latach 2014–18 na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, a także dzięki Urzędowi Marszałkowskiemu Województwa Dolnośląskiego.

Szczególne podziękowania kierujemy do Pani Dziekan Wydziału Chemii, prof. dr hab. Anny M. Trzeciak, za życzliwość i wsparcie organizacyjne.

*Komitet Organizacyjny:
dr Aneta Jezierska
dr Jarosław J. Panek*

**Serdecznie zapraszamy na otwarte dwudniowe seminarium
(19-20 kwietnia 2018) na Wydziale Chemii UWr**

**„Jak chemia teoretyczna kształtuje strategie badawcze?
(obecne trendy i strategie rozwojowe w metodach obliczeniowych)”**

Plan obrad

Dzień I – czwartek 19.04, sala wykładowa 145

11.30 recepcja dla gości w bufecie (kawa, słodycze)

12.00 - 12.15 - oficjalne otwarcie seminarium

12.15 - 13.00 - wykład 1 – prof. dr hab. Zdzisław Latajka (Uniwersytet Wrocławski)

Tytuł wykładu: „Dynamika ruchu protonu w silnych wiąźnaniach wodorowych - opis teoretyczny”

13.00 - 13.45 - wykład 2 – dr hab. Jarosław Handzlik, prof. PK (Politechnika Krakowska)

Tytuł wykładu: „Teoretyczne badania struktury i właściwości katalitycznych powierzchniowych form tlenkowych metali przejściowych”

13.45 - 15.00 - przerwa obiadowa

15.00 - 15.45 - wykład 3 – dr hab. Halina Szatyłowicz (Politechnika Warszawska)

Tytuł wykładu: „Charakterystyka mocy poszczególnych wiąźnani wodorowych w parach zasad DNA”

15.45 - 16.30 - wykład 4 – prof. dr hab. Szczepan Roszak (Politechnika Wrocławska)

Tytuł wykładu: „Wirtualne narzędzia badawcze - przyszłość dla inżynierii i technologii?”

16.30-17.00 kawa w bufecie, krótkie podsumowanie dnia

Dzień II – piątek 20.04, sala wykładowa IICD

11.00 - 11.45 - wykład 5 – dr hab. Marcin Palusiak, prof. UŁ (Uniwersytet Łódzki)

Tytuł wykładu: „Zastosowanie metod chemii obliczeniowej do wyznaczania właściwości chemicznych i fizycznych molekuł”

11.45 - 12.30 - wykład 6 – prof. dr hab. Irena Majerz (Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu)

Tytuł wykładu: „Hipercyna i fenotiazyna - różne czy podobne?”

12.30 - 13.00 - przerwa kawowa

13.00 - 13.45 - wykład 7 – dr hab. Sławomir Berski, prof. UWr (Uniwersytet Wrocławski)

Tytuł wykładu: „Zastosowanie topologicznej analizy funkcji ELF do badania struktury elektronowej molekuł”

13.45 - 15.00 – przerwa obiadowa

15.00 – 15.45 – wykład 8 – prof. dr hab. Aleksander Koll (Niepubliczna Wyższa Szkoła Medyczna we Wrocławiu)

Tytuł wykładu: „Oddziaływanie karboplatyny z DNA”

15.45-16.15 – przerwa kawowa

16.15 – 17.45 - dr Grzegorz Garbacz, dr Grzegorz Banach, dr Edward Majewski (Physiolution GmbH)

(Prezentacja strategii badawczych i osiągnięć naukowych przedsiębiorstwa)

17.45 – 18.00 - zamknięcie obrad, podsumowanie spotkania

Organizatorzy: dr Aneta Jezierska, dr Jarosław Panek (Wydział Chemii UWr)



Krajowy Naukowy
Ośrodek Wiodący

Organizacja seminarium dofinansowana ze środków programu
KNOW na lata 2014-2018 dla Wrocławskiego Centrum Bio-
technologii, oraz z budżetu Samorządu
Województwa Dolnośląskiego

Województwo Dolnośląskie



**DOLNY
ŚLĄSK**

www.umwd.pl

**ZASTOSOWANIE TOPOLOGICZNEJ ANALIZY
FUNKCJI LOKALIZACJI ELEKTRONÓW (ELF) DO
BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ MOLEKUŁ**

APPLICATION OF TOPOLOGICAL ANALYSIS OF
ELECTRON LOCALISATION FUNCTION (ELF) TO
STUDY ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES

Sławomir Berski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: slawomir.berski@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Funkcja lokalizacji elektronów (ELF)
2. Analiza topologiczna ELF
3. Rys historyczny
4. Zastosowanie analizy topologicznej ELF do opisu struktury elektro-
nowej CuB

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr hab. Sławomir Berski – od 1992 roku pracuje w Zespole Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 2015 roku zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego. Zajmuje się obliczeniową chemią kwantową, a szczególnie zastosowaniem metod chemicznej topologii kwantowej do opisu struktury elektronowej molekuł i badania mechanizmów reakcji chemicznych. Przebieg swojej pracy naukowej związał z prof. Zdzisławem Latajką (UWr), pod opieką którego zajmował się

modelowaniem struktury i właściwości kompleksów molekularnych z oddziaływaniami niekowalencyjnymi, prof. Janem Lundellem z Uniwersytetu w Jyväskylä, z którym połączyło go zainteresowanie związkami chemicznymi gazów szlachetnych, oraz prof. Bernardem Silvim z Uniwersytetu Paryskiego, we współpracy z którym do dziś zajmuje się wykorzystaniem funkcji lokalizacji elektronów (ELF) do opisu struktury elektronowej molekuł oraz badania mechanizmów reakcji chemicznych (Teoria Ewolucji Wiązania, BET). Będąc bezpośrednim świadkiem genezy, rozwoju i zastosowań topologicznej analizy ELF w teoretycznej chemii molekularnej jest współautorem 65 prac naukowych dotyczących zastosowań ELF, w tym 20 dotyczących reakcji chemicznych oraz 2 artykułów przeglądowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-0431-9305>

ABSTRACT

In 1990 Becke and Edgecombe proposed a description of electron localisation in atomic and molecular systems based on the formalism of the second-order reduced density matrices in the form of Electron Localisation Function, ELF. In 1994 Silvi and Savin, of Pierre and Marie Curie University in Paris, presented how to describe local electronic structure of chemical bonds and how to classify them based on topological analysis of ELF, thereby used the methodology developed in 1970s by Bader to study the topology of molecular electron density. In 2003 Popelier formulated a capacious methodology: „Quantum Chemical Topology”, which groups under one umbrella all methods of computational quantum chemistry using concepts such as: attractor, basin of attractor, gradient vector field, gradient path, and in 2010 a conference was held, entitled: „Twenty Years ELF” referring to the 20 year period of reserach using the topological analysis of ELF. The author, since 1994 working – in collaboration with Prof. Silvi – on the application of the topological analysis of ELF for elucidation of electronic structure of molecules and mechanism of chemical reactions, discusses the methodology of research and presents example of the results concerning the nature of chemical bonding in molecular systems.

Keywords: ELF, electron localisation function, topology, attractor, chemical bond, CuB

Słowa kluczowe: ELF, funkcja lokalizacji elektronów, topologia, atraktor, wiązanie chemiczne, CuB

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AIM	- Atomy w Molekułach (ang. <i>Atoms in Molecules</i>)
BET	- ang. <i>Bonding Evolution Theory</i>
CP	- punkt krytyczny (ang. <i>critical point</i>)
DORI	- ang. <i>Density Overlap Region Indicator</i>
ELF	- Funkcja Lokalizacji Elektronów (ang. <i>Electron Localisation Function</i>)
ELI (ELI-D)	- ang. <i>Electron Localizability Indicator</i>
EPLF	- ang. <i>Electron Pair Localisation Function</i>
EPS	- potencjał elektrostatyczny
FLU	- ang. <i>Aromatic Fluctuation Index</i>
FPLO	- ang. <i>Full-Potential Local-Orbital Approach</i>
IT-ELF	- ang. <i>Information Theory Electron Localisation Function</i>
LED	- ang. <i>Localised Electron Detector</i>
LDF	- Lokalny Funkcjonał Gęstości Elektronowej (ang. <i>Local Density Functional</i>)
LOL	- ang. <i>Localized Orbital Locator</i>
NCI	- ang. <i>Non-Covalent Interactions index</i>
NICS	- ang. <i>Nucleus-independent Chemical Shifts</i>
P	- ang. <i>parity function</i>
QCT	- Chemiczna Topologia Kwantowa (ang. <i>Quantum Chemical Topology</i>)
SEDD	- ang. <i>single exponential decay detector</i>
TDELF	- ang. <i>Time-dependent Electron Localisation Function</i>

WPROWADZENIE

Większość współczesnych metod analizy natury wiązania chemicznego wywodzi się z koncepcji funkcji falowej jako nośnika pełnej informacji o układzie fizycznym [1, 2]. Chemia kwantowa oferuje liczne metody przybliżeń funkcji falowej, których konsekwencją – w najprostszym wariacie – jest pojęcie spinoorbitalu molekularnego i konfiguracji elektronowej. Aby obraz struktury elektronowej wiązania chemicznego, wynikający ze zwykle zdelokalizowanych orbitali molekularnych, mógł być porównany z klasycznymi wzorami Lewisa (powszechnymi w chemii), konieczne są procedury lokalizacji [3–6]. Formalnie nieograniczona ilość takich metod stwarza wielorakie możliwości interpretacji, a w konsekwencji i różnorodnych sposobów reprezentacji wiązań chemicznych [7]. Niewątpliwą „niedogodnością” jaką niosą z sobą orbitale molekularne jest fakt, że są abstrakcją matematyczną (przestrzeń Hilberta) i nie mogą być bezpośrednio obserwowane w pomiarach fizycznych [8–11].

Drugą grupę stanowią metody bazujące na gęstości elektronowej jako podstawowej wielkości mierzalnej eksperymentalnie. W tym kontekście niezaprzeczalne zasługi ma teoria funkcjonałów gęstości elektronowej [12], która w pewnym sensie „zrównuje” obydwie podejścia pokazując, że informacja o stanie podstawowym cząsteczki może być uzyskana także na bazie informacji o rozkładzie gęstości elektronowej [13].

Podstawowa metoda badania topologicznych właściwości gęstości elektronowej – Atomy w Molekułach (AIM) – opracowana przez Badera [14] przez długi czas dostarczała jednoznaczne kryterium identyfikacji wiązania chemicznego poprzez lokalizację punktu krytycznego na ścieżce gradientowej łączącej maksima gęstości elektronowej, zlokalizowane zwykle na jądrach atomowych. W ostatnich latach jednak coraz częściej pojawiają się opinie kontestujące, przytaczające przykłady układów molekularnych, w których punkty krytyczne wiązań sugerują obecność wiązań chemicznych, będące w sprzeczności z powszechnie w chemii utrwalonymi regułami [15–18].

Trudności interpretacyjne powstające w wyniku „dostosowywania” współczesnych pojęć kwantowo - mechanicznych do koncepcji wiązania chemicznego, która poprzedziła wprowadzenie i rozwój chemii kwantowej, odzwierciedlają fakt, że wiązanie chemiczne nie jest obserwabłą kwantowo-mechaniczną. Nie dziwi więc fakt, że powstają „nieortodoksyjne” próby jego wytłumaczenia odwołujące się, na przykład, do teorii informacji [19].

Ze względu na nieskomplikowany i dający się zastosować do analizy wielu pól skalarnych aparat matematyczny analizy Badera – bazujący na teorii pól gradientowych i topologii różniczkowej – Popelier [20–22] zdefiniował nową (i pojemną) metodologię, „Chemiczną Topologię Kwantową” (QCT) z centralnym umiejscowieniem metody AIM. Podstawowymi pojęciami QCT są: gradientowe pole wektorowe, punkt krytyczny, ścieżka gradientowa oraz atraktor i jego basen. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano po zastosowaniu aparatu QCT do analizy właściwości

molekularnych rozkładów funkcji lokalizacji elektronów (ang. *electron localisation function*, ELF), zdefiniowanej przez Beckego i Edgcombe'a [23], która w odróżnieniu od metody AIM identyfikuje wiązanie chemiczne nie w postaci punktu siodłowego o indeksie 1, ale lokalnego atraktora, co po zanurzeniu jego basenu w polu gęstości elektronowej daje możliwość obliczenia populacji całego wiązania chemicznego [24, 25]. Proste połączenie topologicznej analizy gęstości elektronowej i topologicznej analizy ELF, zostało opracowane przez Rauba i Jansena [26] jako metoda ilościowej charakteryzacji polarności wiązania chemicznego.

1. FUNKCJA LOKALIZACJI ELEKTRONÓW (ELF)

W 1990 roku Becke i Edgcombe [23] zaproponowali sposób lokalizacji elektronu oparty na pojęciu prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów o jednakowym spinie [27, 28], który został rozwinięty na bazie metody Hartree-Focka. Nowa koncepcja stanowiła naturalne rozszerzenie badań Beckego nad zachowaniem się dziur Fermiego w układach niejednorodnych [29]. Ponadto zaproponowana metoda lokalizacji elektronu była podobna – pod pewnymi względami – do prac Lukena na temat lokalizacji orbitali i ruchliwości dziur Fermiego [30, 31].

Definicja funkcji lokalizacji elektronów (ELF) jest oparta na pojęciach: 1) całkowitej gęstości elektronowej, $\rho(x,y,z)$, 2) gradientcie całkowitej gęstości elektronowej, $\nabla\rho(x,y,z)$, 3) lokalnej gęstości energii kinetycznej, $K(x,y,z)$ oraz 4) warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów (1,2) o jednakowych spinach, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$, gdzie 1 i 2 to współrzędne położenia elektronów 1 i 2.

Przez pojęcie lokalnej gęstości energii kinetycznej $K(x,y,z)$ rozumiana jest energia kinetyczna cząstki znajdująca się w objętości dv wokół punktu, którego położenie w przestrzeni jest określone przez współrzędne x , y i z . Dla układu jednocząstkowego najczęściej stosowane definicje to:

$$K(x,y,z) = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Psi^*(x,y,z)\nabla^2\Psi(x,y,z)$$

oraz
$$K(x,y,z) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)|\nabla\Psi(x,y,z)|^2$$

gdzie $\Psi(x,y,z)$ jest funkcją falową układu. Jak wykazał Cohen [32] definicje te są sobie równoważne i przyjęcie jednej z nich podyktowane może być tylko wygodą prowadzonych rozważań.

Korzystając ze sformułowania teorii Hartree-Focka na podstawie formalizmu macierzy gęstości elektronowej, prawdopodobieństwo warunkowe, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$, jednoczesnego znalezienia elektronu o wskaźniku 1 z zadany spinem σ w punkcie przestrzeni o współrzędnych oznaczonych jako 1 – zwanym punktem odniesienia – w przypadku, gdy elektron o wskaźniku 2 z takim samym spinem σ znajduje

się w punkcie przestrzeni o współrzędnych oznaczonych jako 2, jest zdefiniowane w postaci:

$$P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2) = \frac{P_2^{\sigma\sigma}(1,2)}{\rho_\sigma(1)},$$

gdzie $P_2^{\sigma\sigma}(1,2)$ to prawdopodobieństwo niezależnego znalezienia jednocześnie dwóch elektronów o wskaźnikach 1 i 2 z takimi samymi spinami σ w punktach przestrzeni o współrzędnych 1 i 2, natomiast $\rho_\sigma(1)$ to całkowita gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu 1 o spinie σ w punkcie przestrzeni o współrzędnej 1.

Warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu 2 w punkcie odniesienia 1, ze względu na właściwości macierzy gęstości, wynosi 0 i jest to odzwierciedleniem zakazu Pauliego, $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,1) = 0$.

Becke na podstawie badań nad modelami dziur Fermiego zauważył, że rozwinięcie w szereg Taylora sferycznie uśrednionego warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia pary elektronów 1, 2 ($P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$) dostarcza informacji o lokalnym oddziaływaniu korelacyjno-wymiennym w przypadku, gdy elektron o wskaźniku 2 zbliża się do punktu odniesienia (tzn. elektronu o wskaźniku 1). Dla sfery o promieniu s , wokół punktu odniesienia o współrzędnych x, y, z , wyrażenie na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$ przyjmuje postać:

$$P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s) = \frac{1}{3} \left[K_\sigma(x,y,z) - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_\sigma(x,y,z))^2}{\rho_\sigma(x,y,z)} \right] s^2 + \dots,$$

gdzie $K_\sigma(x,y,z)$ to dodatnio zdefiniowana lokalna gęstość energii kinetycznej dla elektronów o spinie σ , która na bazie przybliżenia Hartree-Focka-Roothana jest zdefiniowana:

$$K_\sigma(x,y,z) = \sum_i^\sigma |\nabla \Psi_i(x,y,z)|^2.$$

W równaniu na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s)$ wyrażenie w nawiasie kwadratowym jest obliczane dla punktu odniesienia (elektronu 1). Wyższe człony w rozwinięciu Taylora dla $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1,2)$ nie są rozważane.

Informacje o lokalizacji elektronu w punkcie odniesienia wynikają z rozwinięcia w szereg Taylora. Większy stopień lokalizacji elektronu 1 ze spinem σ jest odwrotnie proporcjonalny do warunkowego prawdopodobieństwa znalezienia w bliskiej odległości elektronu 2 z takim samym spinem σ . Ponieważ równanie definiujące $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x,y,z;s)$ nie przyjmuje wartości ujemnych i jest równe zero w przypadku układów jednoelektronowych – prawdopodobieństwo spotkania dwóch elektronów o jednakowych spinach wynosi 0 – to wzrost stopnia lokalizacji elektronu w punkcie o współrzędnych x, y i z odpowiada malejącej wartości równania:

$$D_{\sigma}(x, y, z) = K_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{\nabla \rho_{\sigma}(x, y, z)}{\rho_{\sigma}(x, y, z)},$$

gdzie wielkość $D_{\sigma}(x, y, z)$ została wprowadzona dla oznaczenia wyrażenia w nawiasie kwadratowym po prawej stronie równania na $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(x, y, z, s)$.

Związek pomiędzy stopniem lokalizacji elektronu a wielkością $D_{\sigma}(x, y, z)$ jest zależnością „odwrotną” z punktu widzenia, że mała wartość $D_{\sigma}(x, y, z)$ odpowiada dużej wartości lokalizacji elektronu. Z tego powodu Becke i Edgecombe [23] zaproponowali, aby funkcję lokalizacji elektronów (ELF) zdefiniować w postaci:

$$\eta(x, y, z) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(x, y, z)},$$

$$\text{gdzie } \chi_{\sigma}(x, y, z) = \frac{D_{\sigma}(x, y, z)}{D_{\sigma}^0(x, y, z)}$$

jest bezwymiarowym indeksem określającym stopień lokalizacji elektronu w punkcie o współrzędnych x, y, z w odniesieniu do jednorodnego gazu elektronowego. Wielkość $D_{\sigma}(x, y, z)$ jest obliczana dla gęstości elektronowej $\rho(x, y, z)$ o spinie σ na podstawie równania:

$$D_{\sigma}^0(x, y, z) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}(x, y, z)$$

Zgodnie z wyrażeniem definiującym $\eta(x, y, z)$, funkcja lokalizacji elektronów jest ograniczona wartościami 0 i 1, tzn. $0 < \eta \leq 1$,
gdzie:

$\eta(x, y, z) = 0,5$ oznacza, że lokalizacja elektronu w punkcie o współrzędnych x, y, z jest równa lokalizacji elektronu obliczonej dla modelu jednorodnego gazu elektronowego,

$\eta(x, y, z) = 1,0$ oznacza, że elektron jest całkowicie zlokalizowany w punkcie o współrzędnych x, y, z .

Korzystając z właściwości, że macierz gęstości dla układu wieloelektronowego, zdefiniowana w ramach formalizmu Hartree-Focka oraz warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia pary elektronów $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1, 2)$ są niezmiennicze ze względu na transformację unitarną zajętych orbitali molekularnych $\psi_i(x, y, z)$, przedstawiona definicja funkcji lokalizacji elektronów jest także niezależna od postaci $\psi_i(x, y, z)$.

Savin i in. [33] wykazali, że oprócz interpretacji ELF bazującej na wielkości $P_{\text{warun.}}^{\sigma\sigma}(1, 2)$ możliwa jest interpretacja w ramach formalizmu metody lokalnych funkcjonałów gęstości elektronowej (LDF) [13, 34]. Zauważono, że prawa strona równania:

$$D_{\sigma}(x, y, z) = K_{\sigma} - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma}(x, y, z))^2}{\rho_{\sigma}(x, y, z)}$$

jest formalnie identyczna z wyrażeniem na różnicę pomiędzy dodatnio zdefiniowaną lokalną energią kinetyczną dla układu nieoddziałujących fermionów $K_\sigma(\rho)$, pojawiającą się w równaniach Kohna-Shama [13] i lokalną energią kinetyczną układu bozonów występującą w funkcjonale von Weizsäckera [35]. Na tej podstawie stwierdzono, że $D_\sigma(x,y,z)$ reprezentuje miarę lokalnego nadmiaru energii kinetycznej, która jest konsekwencją obowiązywania zakazu Pauliego w układzie fermionów.

Kinetyczna interpretacja wielkości $D_\sigma(x,y,z)$ jest bardzo ważna, ponieważ stanowi o prawidłowości obliczenia funkcji lokalizacji elektronów dla stanu podstawowego układów, gdzie lokalna energia kinetyczna $K_\sigma(\rho)$ może być dokładnie wyznaczona na bazie metody funkcjonałów gęstości elektronowej. Ponadto możliwe jest obliczenie funkcji ELF dla eksperymentalnie wyznaczonej gęstości elektronowej ρ korzystając z metod pozwalających na przejście od rozkładu ρ do zredukowanej macierzy gęstości pierwszego rzędu $\rho_1(1)$.

Zastosowanie interpretacji kinetycznej pozwoliło na redefinicję wyrażenia na funkcję lokalizacji elektronów. W przypadku układów zamkniętopowłokowych lokalna energia kinetyczna dla układu elektronów o spinie σ ma postać:

$$K_\alpha(\rho) = K_\beta(\rho) = \frac{1}{2}K(\rho),$$

gdzie

$$\rho_\alpha(x,y,z) = \rho_\beta(x,y,z) = \frac{1}{2}\rho(x,y,z).$$

Korzystając z powyższych równań $K_\sigma(\rho)$ i $\rho^\sigma(x,y,z)$, wyrażenia na $D_\sigma(x,y,z)$ i $D_\sigma^0(x,y,z)$, definiujące funkcję lokalizacji elektronów, przyjmują nową postać:

$$D_\sigma(x,y,z) = \frac{1}{2}K(\rho) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(x,y,z)|^2}{\rho(x,y,z)} \text{ i } D_\sigma^0(x,y,z) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}(x,y,z),$$

w których po prawej stronie równości nie występuje wyspecyfikowanie współrzędnej spinowej σ [36].

2. ANALIZA TOPOLOGICZNA ELF

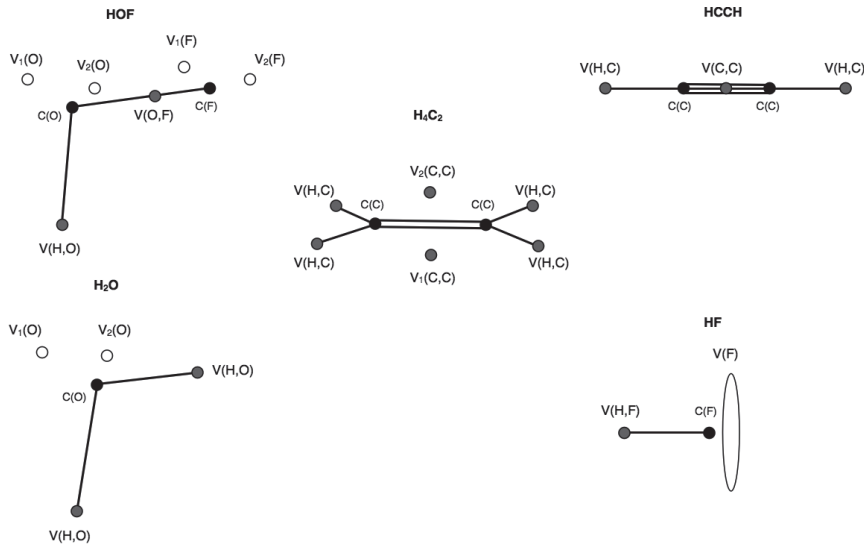
W 1994 roku Silvi i Savin [24] zaproponowali, aby analizę ELF, która jest funkcją skalarną przeprowadzić dla jej pola gradientowego w sposób analogiczny do analizy topologicznej pola gradientowego gęstości elektronowej (AIM). Obraz struktury elektronowej molekuł m.in. C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , H_2O , B_2H_6 , N_2 , HF , Ne_2 , NaF , Na_2 i LiH , jaki uzyskano na podstawie topologicznej analizy funkcji lokalizacji elektronów, był generalnie zgodny z przedstawieniem wynikającym z teorii wiązań walencyjnych Lewisa, co pozwoliło na nadanie chemicznej interpretacji zna-

lezione atraktorów i ich basenom lokalizacyjnym. Niewłaściwy wynik uzyskano dla cząsteczki LiH [24].

Podstawę topologicznej analizy ELF i chemicznej interpretacji stanowi lokalizacja punktów krytycznych (CP), dla których trzy wartości własne Hessianu są ujemne. Znalezione punkty krytyczne o indeksie 0 – maksima lokalne funkcji ELF – odpowiadają położeniu powłok elektronowych, wolnych par elektronowych i kowalencyjnych wiązań międzyatomowych.

Ze względu na symetrię atomów i molekuł chemicznych obserwowane są trzy rodzaje atraktorów pola ELF: atraktory punktowe, kołowe i sferyczne. W przypadku izolowanych atomów w stanie podstawowym występują koncentryczne atraktory sferyczne charakteryzujące poszczególne powłoki elektronowe oraz punktowy atraktor zlokalizowany w pozycji jądra atomowego. Dla molekuł liniowych możliwe jest występowanie atraktora punkowego leżącego na osi symetrii lub atraktora kołowego centrowanego na osi wiązania. Obniżenie symetrii układów molekularnych wskutek oddziaływań międzycząsteczkowych lub utworzenia wiązań chemicznych powoduje zastąpienie atraktorów typu sferycznego i kołowego przynajmniej jednym atraktorem punktowym.

Ze względu na budowę atomów rozróżnia się atraktory rdzeniowe charakteryzujące elektrony rdzeni atomowych i atraktory walencyjne odpowiadające walencyjnej gęstości elektronowej. Atraktory rdzeniowe mogą być zlokalizowane dla wszystkich atomów za wyjątkiem wodoru i helu.



Rysunek 1. Atraktory rdzeniowe i walencyjne pola ELF w cząsteczkach HOF, H₂O, H₄C₂, HCCH i HF
Figure 1. The core and valence attractors of ELF field for the HOF, H₂O, H₄C₂, HCCH and HF molecules

Ze względu na budowę cząsteczek chemicznych wyróżnia się trzy typy atraktorów: atraktory rdzeniowe charakteryzujące gęstość elektronową powłok rdzeni

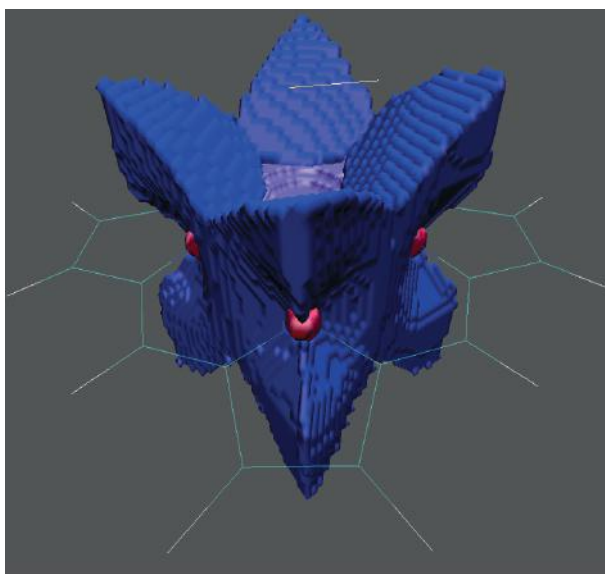
atomowych, atraktory wiążące – znajdujące się pomiędzy atraktorami rdzeniowymi - charakteryzujące wiązania chemiczne utworzone przez elektrony powłok walencyjnych i atraktory niewiążące charakteryzujące walencyjną gęstość elektronową niebiorącą udziału w tworzeniu wiązań chemicznych. Dla atraktorów wiążących i niewiążących spotykane są atraktory zarówno typu punktowego jak i kołowego.

Zgodnie z propozycją Savina i in. [25] atraktory oznaczane są symbolem T_i (nazwa atomu), gdzie T oznacza typ atraktora: „C” – atraktor rdzeniowy, „V” – atraktor walencyjny, natomiast „i” jest opcjonalną liczbą numerującą poszczególne atraktory, którą podaje się w przypadku występowania kilku atraktorów tego samego typu (np. ze względu na symetrię) dla danego atomu, np. atraktory dwóch wolnych par elektronowych związanych z atomami tlenu w cząsteczce H_2O oznaczone są jako $V_1(O)$ i $V_2(O)$. Przykładowe zbiory atraktorów rdzeniowych i walencyjnych pola ELF zlokalizowanych w cząsteczkach HOF, H_2O , H_4C_2 , HCCH i HF przedstawione są na Rysunku 1.

Baseny lokalizacyjne atraktora definiuje się na podstawie przebiegu ścieżek gradientowych pola ELF jako zbiór wszystkich punktów, z których śledzenie trajektorii prowadzi do jej końca, którym jest atraktor [37].

Rozróżnia się dwa rodzaje basenów lokalizacyjnych:

1. redukowalne, które zawierają więcej niż jeden atraktor,
2. nieredukowalne, zawierające tylko jeden atraktor.



Rysunek 2. Baseny rdzeniowe atomów azotu i żelaza C(N), C(Fe) oraz baseny walencyjne atomu azotu w kompleksie okso-żelazoporfiryny z SH-(Por+Fe^{IV}=O(SH))

Figure 2. The core basins of nitrogen and iron, C(N), C(Fe) and valence basins of nitrogen in the iron-oxo porphyrin complex (Por+Fe^{IV}=O(SH))

Baseny lokalizacyjne oznaczane są w sposób identyczny do opisu atraktorów tzn. nieredukowalny basen lokalizacyjny zawierający atraktor T_i (nazwa atomu) oznaczony jest jako basen lokalizacyjny T_i (nazwa atomu). Zgodnie z rodzajem atraktorów spotykanych w układach chemicznych wyróżnia się: baseny rdzeniowe i baseny walencyjne oraz baseny wiążące i baseny niewiążące. Należy podkreślić, że nomenklatura basenów lokalizacyjnych jest taka sama jak atraktora, którego basen jest rozważany. Np. w cząsteczce H_2O zlokalizowane jest pięć atraktorów pola ELF: $C(O)$, $V(H,O)$, $V(H,O)$, $V_1(O)$ i $V_2(O)$ oraz pięć basenów lokalizacyjnych: $C(O)$, $V(H,O)$, $V(H,O)$, $V_1(O)$ i $V_2(O)$ które związane są z podanymi atraktorami. Każdy basen lokalizacyjny zajmuje pewną przestrzeń molekularną, której miarą jest objętość basenu V . Przykładowe baseny lokalizacyjne pola ELF w kompleksie okso-żelazoporfiryny z SH^- ($Por^+ Fe^{IV}=O(SH)$) przedstawione są na Rysunku 2.

Wprowadzenie definicji basenu lokalizacyjnego umożliwia określenie warunków, na podstawie których możliwe jest „powiązanie” atraktorów walencyjnych z określonymi atraktorami rdzeniowymi. Atraktor walencyjny jest „powiązany” z atraktorem rdzeniowym, jeżeli basen lokalizacyjny atraktora rdzeniowego i atraktora walencyjnego są w pewnej części ograniczone tą samą powierzchnią. Proton jest z formalnego punktu traktowany taka samo, jak rdzenie atomowe. Ilość atraktorów rdzeniowych „powiązanych” z danym atraktorem walencyjnym określa jego rząd synaptyczny (ang. *synaptic order*) [25, 38]. W celu odróżnienia oznaczenia atraktorów walencyjnych od opisu orbitali atomowych wprowadzona została nowa nomenklatura przedstawiona w Tabeli 1.

W opisie wiązania chemicznego, który jest oparty na topologicznej analizie ELF, jeżeli wiązanie kowalencyjne dotyczy atomu H, to odpowiedni atraktor pola ELF związany z tym wiązaniem jest klasyfikowany jako walencyjny atraktor protonowy. W celu wyznaczenia rzędu synaptycznego atraktora protonowego, proton jest traktowany jako rdzeniowy atraktor i basen lokalizacyjny, a wiązanie X-H za pomocą walencyjnego atraktora i basenu disynaptycznego rzędu – $V(X,H)$ lub $V(H,X)$. Wyjątkiem są układy zawierające bardzo silne wiązania wodorowe, w przypadku których lokalizowane są tzw. pseudo-rdzeniowe powłoki elektronowe wokół protonu.

Tabela 1. Nomenklatura atraktorów i basenów walencyjnych
Table 1. Nomenclature of attractors and localisation basins

Rząd synaptyczny	Typ atraktora/basenu	Oznaczenie
0	asynaptyczny	$V(\text{asyn})$
1	monosynaptyczny	$V(X_i)$
2	disynaptyczny	$V(X_p, Y_j)$
> 2	polisynaptyczny	$V(X_p, Y_p, \dots)$

Na podstawie propozycji Badera [39], dotyczącej klasyfikacji oddziaływań międzymolekularnych (AIM), podobny rozdział wprowadzono na bazie topologicznej

analizy funkcji lokalizacji elektronów. Istnieją dwa podstawowe typy oddziaływań międzycząsteczkowych:

- 1) oddziaływania o „u Wspólnionych elektronach” (ang. *shared-electron interaction*),
- 2) oddziaływania o „zamkniętych powłokach” lub o „niewspólnionych elektronach” (ang. *closed-shell, unshared-electron interaction*) [24].

Wiązania kowalencyjne, donorowo-akceptorowe i metaliczne stanowią podgrupy oddziaływań o „u Wspólnionych elektronach”, natomiast wiązania jonowe, wiązania wodorowe, wiązania litowe, wiązania halogenowe, wiązania van der Waalsa i inne oddziaływania zdominowane np. przez energię elektrostatyczną lub dyspersyjną, stanowią podgrupy oddziaływań o „zamkniętych powłokach” (ang. *closed-shell*). Na podstawie topologicznej analizy ELF stwierdzono, że dla oddziaływań o „u Wspólnionych elektronach” (*shared-electron*) można zawsze zlokalizować przynajmniej jeden atraktor wiążący, $V(A,B)$, pomiędzy atraktorami rdzeniowymi, $C(A)$, $C(B)$, atomów tworzących wiązanie A-B. Dla wiązań trzycentrowych obserwuje się trisynaptyczne atraktory wiążące. W przypadku oddziaływań o „zamkniętych powłokach” w obszarze oddziaływania międzyatomowego nie występują atraktory wiążące. Przedstawiona klasyfikacja nie dotyczy wiązań chemicznych z atomem wodoru.

W piśmiennictwie anglojęzycznym dla skrótowego zapisu terminu *electron localisation function* (funkcja lokalizacji elektronów) stosuje się akronim ELF lub oznacza się funkcję jako $\eta(r)$. Stosując akronim omija się rzeczownik *function*, starając się raczej nie dublować tego słowa, np. *The topological analysis of ELF*, a nie *The topological analysis of ELF function*. Jeżeli konieczne jest zastosowanie słowa *function* stosuje się oznaczenie funkcji, np. *The topological analysis of $\eta(r)$ function*.

3. RYS HISTORYCZNY

Z perspektywy historycznej należy wymienić kilka wydarzeń istotnych dla ugruntowywania się koncepcji ELF w świadomości chemików wykorzystujących metody obliczeniowe chemii kwantowej, jej rozwoju oraz zastosowania do opisu struktury elektronowej molekuł. Naukowcy ze szkoły francuskiej – jeżeli przyjmiemy, że w ujęciu socjologicznym wszyscy, którzy w swoich badaniach stosują analizę topologiczną ELF opracowaną przez prof. Silviego tworzą szkołę naukową – jako pierwowzór przytaczają badania Daudela, który zajmował się zagadnieniem podziału przestrzeni molekularnej na rozłączne obszary odpowiadające klasycznym koncepcjom, takim jak: rdzeń atomowy, powłoka walencyjna [40, 41]. Był on autorem określenia „loge”, regionu molekularnego (nienasyconego basenu atraktora [24]), który charakteryzuje się wysokim prawdopodobieństwem znalezienia określonej liczby elektronów o zadanym spinie. Propozycja Daudela, ze względu na aparat matematyczny, który wymagał kosztownych obliczeń N -cząstkowych funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, nie doczekała się szerszej akceptacji w śro-

dowisku naukowym [43]. Kolejnym krokiem w realizacji celu jakiego podjął się Daudel była opracowana przez Badera w latach 70. metodologia badania topologii molekularnej gęstości elektronowej (AIM) [14]. Sławny kanadyjski chemik kwantowy w latach 1979–1981 opublikował cykl prac, w których użył określenie (także w tytułach) „topologia kwantowa” (ang. *quantum topology*) [44–48]. Sposób podziału przestrzeni molekularnej bazuje na koncepcji gradientowego pola wektorowego gęstości elektronowej i prowadzi do wydzielenia „atomów w molekułach”, gdzie atom definiowany jest poprzez atraktor pola $\rho(r)$ i jego basen. Stanowiący główny przedmiot tego artykułu opis lokalizacji elektronu w układach atomowych i molekularnych zaproponowali w 1990 roku Becke i Edgecombe [23] na bazie analizy topologicznej funkcji lokalizacji elektronów, ELF.

- 1990 — **Becke i Edgecombe [23] - definicja ELF na bazie metody Hartree-Focka.**
- 1991 — *Savin, Becke i wsp.* [49] - topograficzna analiza ELF dla 25 układów molekularnych.
- 1992 — *Savin i wsp.* [50] - topograficzna analiza ELF wiązań Si-Si w karbosilanach.
- 1992 — *Savin i wsp.* [33] - analiza topograficzna ELF dla kryształów C, Si, Ge, α -Sn, β -Sn. Obliczenia LDF. Interpretacja ELF w odniesieniu do gęstości energii kinetycznej Pauliego.
- 1993 — *Gadre i wsp.* [51] - definicja DELF bez odniesienia do orbitali molekularnych.
- 1994 — **Silvi, Savin [24] - analiza topologiczna ELF (wektorowego pola gradientowego). Ilustracja położenia atraktorów pola ELF w 12 układach molekularnych.**
- 1995 — *Savin, Silvi, Colonna* [25] - nomenklatura basenów lokalizacyjnych, populacja basenu lokalizacyjnego, względna fluktuacja populacji, diagram bifurkacyjny pola ELF. Charakterystyka wiązań C-C, C=C i C \equiv C i wiązania zdelokalizowanego w benzenie.
- 1996 — *Bader i wsp.* [52] - homeomorfizm pomiędzy domenami lokalizacyjnymi pola ELF i domenami pola $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$.
- 1996 — Kohout, Savin [53] – populacja powłok atomowych w obliczeniach dla funkcji ELF.
- 1997 — *Krokidis i wsp.* [54] - teoria ewolucji wiązania chemicznego (BET). Zastosowanie teorii katastrof Thoma do opisu bifurkacji pola ELF podczas reakcji chemicznych.
- 1997 — *Kohout, Savin* [55] - wpływ rozseparowania elektronów rdzeniowych od walencyjnych na topologię ELF. Pierwsze obliczenia ELF dla atomu Be na bazie gęstości elektronowej.
- 1998 — *Noury i wsp.* [56] - analiza wariancji populacji basenu lokalizacyjnego w opisie delokalizacji elektronowej.
- 1998 — *Fuentalba* [57] - definicja EPS-ELF na bazie potencjału elektrostatycznego i bez odniesienia do orbitali molekularnych.
- 1998 — *Burdett, McCormick* [58] - interpretacja ELF poprzez wkłady gęstości elektronowej i strukturę zajętych orbitali molekularnych (płaszczyzny węzłowe).
- 1999 — *Llusar i wsp.* [59] - koncepcja *wiązania protokowalencyjnego* wynikająca z analizy topologicznej ELF wiązań N-N, O-O i F-F „ubogich” w gęstość elektronową.
- 1999 — *Noury i wsp.* [60] - opis programu TopMoD z grupy Silviego.
- 2000 — *Fuster i wsp.* [61-63] - powiązanie preferowanych miejsc ataku elektro- i nukleofilowego oraz miejsc protonacji w molekułach z bifurkacjami pola ELF.
- 2000 — *Chevreau, Sevin* [64] - charakterystyka wiązań naprężonych C-C w świetle badań ELF.
- 2000 — *Fuster i wsp.* [65] - ELF-topologiczny opis wiązania diwodorowego.
- 2000 — *Silvi, Gatti* [66] - charakterystyka wiązań metalicznych w kryształach Li, Na, K, V, Al, Ca, Sc i Cu - analiza topologiczna ELF na bazie obliczeń metodą Hartree-Focka w wariancie periodycznym.
- 2001 — *Raub, Jansen* [26] - połączona analiza ELF i AIM dla FCN, HF, HCl, HBr, NaCl i NeAr. Indeks polarności wiązania ρ_{AB} .
- 2001 — *Llusar i wsp.* [67] - ELF-topologiczny opis wiązania metal - metal w $M_2(HNCHNH)_4$ M= Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd. Rola fluktuacji gęstości elektronowej rdzeń - rdzeń.

- 2002 — *Fourré i wsp.* [68] - ELF-topologiczny opis aniono-rodników z wiązaniem trójelektronowym.
- 2002 — *Silvi* [38] - synaptyczność basenów jako narzędzie opisu wiązań wielocentrowych.
- 2002 — *Chestnut, Bartolotti* [69] - analiza topologiczna ELF dla modelowego kompleksu $(Li)_2TCNE$ z rezonansem gęstości ładunku.
- 2002 — *Silvi i wsp.* [70] - ELF-topologiczny opis struktury elektronowej mono podstawionych halogenopochodnych ($X = F, Cl, Br$) fenoli. Efekt cis i trans podstawników.
- 2002 — *Noury, Silvi* [71] - charakterystyka wiązań chemicznych w molekułach hiperwalencyjnych z atomami P, As, S, Se, Te, Cl, Br za pomocą analizy topologicznej ELF. Rola oktetu elektronowego oraz walidacja modelu VSEPR w świetle badań topologicznych ELF.

Rysunek 3. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 1990–2002
Figure 3. Scientific papers on the ELF from 1990 to 2002

- 2002 — *Kohout i wsp.* [72] - ELF-topologiczny opis wiązań z metalami przejściowymi - Rola elektronów z basenów rdzeniowych w tworzeniu się struktury wiązań chemicznych. Zakwestionowanie interpretacji ELF jako miary odpychania Pauliego elektronów.
- 2002 — *Tsirelson, Stash* [73] - przybliżona metoda wyznaczenia ELF (rozwiniecie Kirzhnitsa) na bazie gęstości elektronowej oraz jej pierwszej i drugiej pochodnej.
- 2003 — *Lepetit i wsp.* [74] - ELF-topologiczna analiza aromatyczności i homoaromatyczności w [N]annulenach i [N]cykloalkanach.
- 2003 — *Chamorro i wsp.* [75] - analiza rozkładu elektronów w basenach pola ELF.
- 2003 — *Silvi* [76] - alternatywna do ELF definicja lokalnego indykatora natury wiązań chemicznych wykorzystująca pojęcie skalowanego ilorazu populacji par elektronów o identycznych i przeciwnych spinach, która jest zawarta w próbkowanym elemencie przestrzeni wokół punktu referencyjnego, $c_n(r)$.
- 2003 — *Pilme i wsp.* [77] - ELF-topologiczny opis wiązań w M-CO, M to metal przejściowy: Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.
- 2003 — *Melin, Fuentalba* [78] - zastosowanie dekompozycji ELF na wkłady pochodzące od gęstości elektronowej o spinie α i β (ELF_α, ELF_β) do opisu struktury elektronowej układów rodniowych.
- 2004 — *Kohout* [79] - funkcjonal gęstości par elektronów o jednakowym spinie jako miara lokalizacji elektronów, ELI. Funkcja ELI nie zawiera odniesienia do jednorodnego gazu elektronowego.
- 2004 — *Santos i wsp.* [80] - zastosowanie dekompozycji ELF na wkłady pochodzące od orbitali molekularnych σ i π (ELF_σ, ELF_π) do opisu struktury elektronowej układów z rezonansem wiązań.
- 2004 — *Gillespie i wsp.* [81] - ELF-topologiczny opis wiązań w MX_n ($M = Ca - Mn, X = F, H, CH_3, O; n = 2-6$) o formalnej konfiguracji elektronowej metalu d^0 .
- 2004 — *Savin* [82] - ELF-topologiczny opis przejścia fazowego kryształu jodu molekularnego. Nowa interpretacja ELF jako lokalnej miary prawdopodobieństwa znalezienia więcej niż jednego elektronu w małej objętości przestrzeni.
- 2004 — *Erdmann i wsp.* [83] - zastosowanie TDELFF do badania dynamiki układu modelowego składającego się z dwóch elektronów i trzech jonów.
- 2004 — *Silvi* [84] - analiza macierzy kowariancji dla populacji basenów lokalizacyjnych pola ELF w opisie delokalizacji gęstości elektronowej w molekułach.
- 2004 — *Jayatilaka i Grimwood* [85] - analiza rozkładów przybliżonej ELF (*Tsirelson i Stash*) dla kryształów $NH_3, CO(NH_2)_2$ i $(CO)_4(NH)_2$ w oparciu eksperymentalnie wyznaczoną funkcję falową.
- 2004 — *Kohout i wsp.* [86] - rozszerzenie definicji ELI dla funkcji skorelowanych. Opis programu DGrid.
- 2005 — *Burnus* [87] - definicja ELF dla układów czasowo-zależnych, TDELFF.
- 2005 — *Poater i wsp.* [88] - przegląd wyników dotyczących delokalizacji elektronowej w molekułach uzyskanych z badań topologiczną analizą $\rho(r)$ i ELF.
- 2005 — *Shaik i wsp.* [89] - koncepcja wiązania z przesunięciem gęstości elektronowej (*charge-shift bonding*) na bazie teorii wiązań walencyjnych i w odniesieniu do analizy topologicznej ELF.

- 2005 | *Silvi i wsp.* [90] - przegląd wyników uzyskanych za pomocą topologicznej analizy ELF do układów molekularnych o różnych typach wiązań.
- 2005 | *Pilmé i wsp.* [91] - ELF-topologiczny opis wiązań w kompleksach M-L (M= Sc-Cu; L= CO, N₂, C₂H₂, CN⁻, NH₃, H₂O i F⁻).
- 2005 | *Nalewajski i wsp.* [92] - definicja ELF na bazie teorii informacji, IT-ELF. Rola nieaddytywnej składowej informacji Fishera w rozdzielczości orbitali molekularnych.
- 2005 | *Ayers* [93] - związek ELF z lokalną kowariancją rozkładu par elektronowych. Rola przybliżeń lokalnej gęstości energii kinetycznej (Thomas-Fermi, Weisacker, rozwinięcie gradientowe) w kontekście metody DFT bez orbitali molekularnych.

Rysunek 4. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 2002–2005

Figure 4. Scientific papers on the ELF from 2002 to 2005

- 2005 | *Ponec, Chaves* [94] - podział przestrzeni molekularnej na rozłączne domeny charakteryzujące się minimalną fluktuacją gęstości elektronowej w kontekście domen lokalizacyjnych pola ELF.
- 2005 | *Gibbs i wsp.* [95] - homeomorfizm pomiędzy domenami pola różnicowej gęstości elektronowej $\Delta\rho(\mathbf{r})$ i domenami lokalizacyjnymi pola ELF. Obliczenia dla układów periodycznych w bazie fal płaskich.
- 2005 | *Gallegos i wsp.* [96] - podział przestrzeni molekularnej na rozłączne domeny charakteryzujące się maksymalnym prawdopodobieństwem znalezienia danej liczby elektronów w kontekście domen lokalizacyjnych pola ELF.
- 2005 | *Matito i wsp.* [97] - opis fluktuacji gęstości elektronowej w układach aromatycznych na bazie basenów lokalizacyjnych pola ELF. Definicja FLU - *the aromatic fluctuation index*.
- 2005 | *Alikhani i wsp.* [98] - ELF-topologiczny opis wiązania wodorowego.
- 2005 | *Savin* [99] - „O znaczeniu basenów ELF” - dla doskonale zlokalizowanych orbitali baseny pola ELF odpowiadają domenom z maksymalnym prawdopodobieństwem znalezienia pary elektronów.
- 2006 | *Pilmé i wsp.* [100] - ELF-topologiczny opis wiązań chemicznych w molekułach AF₆E (A= Se, Te, I, As, Sb, S, Cl, Br, Ar, Kr) and XeF₆.
- 2006 | *Alikhani, Shaik* [101] - ELF-topologiczny opis struktury elektronowej w klastarach ⁿ⁺¹Li_n (n=2-6) z maksymalnym spinem (*no-pair bonding, ferromagnetic bonding*).
- 2006 | *Ormeci i wsp.* [102] - implementacja ELF w metodzie FPLO do obliczeń układów periodycznych.
- 2007 | *Polo i wsp.* [103] - ELF-topologiczny opis mostkowego wiązania C-C w propellanach. Wiązanie z fluktuującą gęstością elektronową (*charge-shift bonding*)
- 2007 | *Fourré, Silvi* [104] - ELF-topologiczny opis wiązania dwu-centrowego trój-elektronowego w rodnikach.
- 2007 | *Fourré i wsp.* [105] - ELF-topologiczny opis efektu indukcyjnego w konceptualnej chemii organicznej.
- 2007 | *Wagner i wsp.* [106] - rozkład funkcji ELI na addytywne wkłady od orbitali molekularnych. Reinterpretacja ELF w odniesieniu do konstrukcji indykatora ELI.
- 2008 | *Pilmé, Piquemal* [107] - rozkład molekularnego pola elektrostatycznego w przybliżeniu multipolowym na bazie basenów lokalizacyjnych pola ELF.
- 2008 | *Martin Pendás* [108] - analiza odpychania elektrostatycznego pomiędzy basenami pola ELF jako mapa do reguł Gillespiego-Nyholma.
- 2009 | *Fernandez i wsp.* [109] - korelacja wartości w punkcie bifurkacji pola ELF (ELF_o, ELF_z) z wartościami NICS dla 24 związków aromatycznych.
- 2010 | *Feixas i wsp.* [110] - redefinicja wyrażań na ELF i populację basenu lokalizacyjnego za pomocą orbitali naturalnych i ich obsadzeń z pominięciem macierzy gęstości 2. rzędu.
- 2011 | *Contreras-García, Recio* [111] - sformułowanie funkcji lokalizacji elektronów na bazie formalizmu metody wiązań walencyjnych, wskaźnik delokalizacji EDI na bazie ELF.
- 2011 | *Steinmann i wsp.* [112] - analiza porównawcza ELF, ELI-D i LOL w opisie delokalizacji elektronowej molekuł cyklicznych ze sprzężonym układem wiązań π .

2012		<i>Pilmé i wsp.</i> [113] - zformułowanie ELF w formalizmie relatywistycznym. Obliczenia dla I_2 i At_2 .
2016		<i>Rodríguez-Mayorga i wsp.</i> [114] - opis mechanizmu harpunowego (<i>harpoon mechanism</i>) za pomocą ELF.
2016		<i>Silvi, Ratajczak</i> [115] - delokalizacją gęstości elektronowej (X-H) w 21 kompleksach molekularnych z wiązaniem wodorowym o różnej mocy w kontekście analizy topologicznej ELF.
2017		<i>Lepetit i wsp.</i> [116] - przegląd wyników badań uzyskanych metodami topologicznymi (ELF, ELI-D) dla wiązań metal - metal.

Rysunek 5. Publikacje naukowe dotyczące ELF w latach 2005–2017

Figure 5. Scientific papers on the ELF from 2005 to 2017

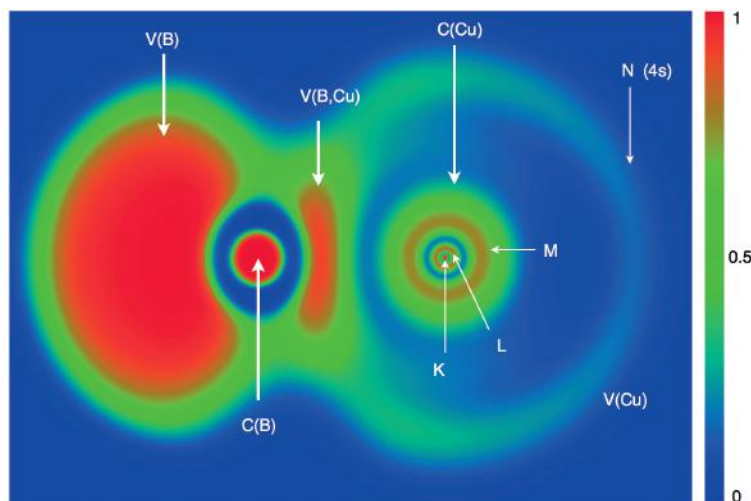
Na Rysunkach 3–5 w sposób chronologiczny przedstawione zostały publikacje naukowe dotyczące ELF, które w odczuciu autora są ważne dla rozwoju metodologii lub ilustrują ciekawe zastosowania ELF wraz z krótkim opisem. Pominięte zostały prace dotyczące zastosowania topologicznej analizy ELF do badania mechanizmów reakcji, gdyż wymagają one osobnego omówienia. Z subiektywnej perspektywy autora, który w praktyczny sposób wykorzystuje ELF do badań naukowych, najważniejsze opracowania są następujące: 1990 r. – Becke i Edgecombe proponują opis lokalizacji elektronu w postaci ELF [23], 1992 r. – Savin podaje interpretację ELF w odniesieniu do teorii funkcjonałów gęstości elektronowej [33], 1994 r. – Silvi i Savin w artykule, który opublikowano w „Nature” [24] proponują opis struktury elektronowej molekuł w oparciu o topologiczną analizę ELF (bez dyskusji basenów lokalizacyjnych), 1995 r. – Savin i in. omawiają nomenklaturę atraktorów i basenów lokalizacyjnych oraz przedstawiają pierwsze wyniki dotyczące populacji elektronowej basenów lokalizacyjnych [25], 1997 r. – Krokidis z grupy prof. Silwiego prezentuje metodologię badania mechanizmów reakcji chemicznych na bazie analizy topologicznej ELF i teorii katastrof – Teorię Ewolucji Wiązania (*Bonding Evolution Theory*, BET) [54], 1999 r. – Llusar i in. [59] przedstawiają koncepcję wiązania protokowalencyjnego, niewątpliwie przyczynę do sformułowania „fluktuacyjnego mechanizmu wiązania chemicznego” lub „wiązania z przesunięciem ładunku” (ang. *charge-shift bond*) przez Shaika w 2005 r. [89], 2001 r. – Raub i Jansen proponują połączony sposób analizy pola gęstości elektronowej i ELF oraz definiują indeks polarności wiązania [26], 2002 r. – Silvi precyzyjnie opisuje koncepcję synaptyczności basenów lokalizacyjnych pola ELF [38], 2004 r. – Silvi przedstawia opis delokalizacji gęstości elektronowej za pomocą macierzy kowariancji populacji elektronowej basenów lokalizacyjnych [84]. Metodologia badawcza opisana w ciągu 14 lat od momentu opublikowania pracy, w której podano definicję funkcji ELF [23] stanowi podstawowy „warsztat” naukowca zajmującego się zastosowaniem topologicznej analizy funkcji ELF do badania układów molekularnych.

Próba zebrania wszystkich metod obliczeniowych chemii kwantowej, które wykorzystują pojęcia takie jak: pole wektorowe, punkt krytyczny pola wektorowego, atraktor, basen atraktora, separatorysa i ścieżka gradientowa [20, 21] w ramach jednej metodologii została podjęta przez Popeliera w 2003 roku, który sformułował

termin „Chemiczna Topologia Kwantowa”. Lakonicznie Popelier definiuje „Chemiczną Topologię Kwantową” tymi słowami: „*Quantum Chemical Topology (QCT) is a branch of quantum chemistry that uses a gradient vector field to operate on quantum systems and study them*” [117]. Podsumowanie 20-letniego okresu badań wykorzystujących analizę topologiczną ELF odbyło się w 2010 roku w Paryżu w czasie konferencji pt. „Twenty Years ELF” [118].

4. ZASTOSOWANIE ANALIZY TOPOLOGICZNEJ ELF DO OPISU STRUKTURY ELEKTRONOWEJ CuB

Badanie struktury elektronowej molekuł za pomocą topologicznej analizy ELF może być zrealizowane na kilku poziomach, które różnią się rodzajem i zaawansowaniem uzyskiwanych informacji. Najprostsze badanie polega na dwu lub trójwymiarowej wizualizacji rozkładu funkcji $\eta(r)$ i lokalizacji obszarów (domen lokalizacyjnych), gdzie wartość ELF jest duża (lub mała) oraz dyskusji kształtu i wzajemnego rozmieszczenia domen pola ELF. Ponieważ domeny pola ELF mogą być powiązane z klasycznymi elementami struktury elektronowej cząsteczek chemicznych, jak wolna para elektronowa, wiązanie chemiczne kowalencyjne, czy rdzeń atomowy, analiza rozmieszczenia odpowiadających im domen pozwala na „eksperymentalną” weryfikację klasycznych koncepcji. Z drugiej strony brak domeny lokalizacyjnej z wysokim stopniem lokalizacji elektronu w obszarze oczekiwanego wiązania chemicznego może być pośrednio zinterpretowany jako „ilustracja” wiązania jonowego, np. w LiF, NaCl.



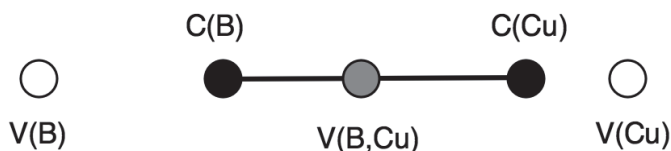
Rysunek 6. Domeny lokalizacyjne pola ELF w cząsteczce CuB. W nazewnictwie domen lokalizacyjnych zastosowano nomenklaturę basenów lokalizacyjnych

Figure 6. Localisation domains have been named according to localisation basin molecule

Metodologia standardowej analizy topograficznej i topologicznej ELF zostanie przedstawiona na przykładzie stanu podstawowego cząsteczki CuB; dokładne omówienie uzyskanych wyników zostało przedstawione w pracy [119]. Na Rysunku 6 przedstawiony jest dwuwymiarowy rozkład ELF dla stanu podstawowego cząsteczki CuB w singletowym stanie elektronowym. Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane metodą CCSD/6-311+G(d)//CCSD(T)/6-311+G(d). W obszarze rdzenia atomu boru obserwowana jest kulista domena pola ELF, gdzie wartość funkcji przyjmuje wartości z zakresu 0,95–1,00 i odpowiada ona gęstości elektronowej powiązanej z orbitalem $1s^2$ atomu B. W obszarze rdzeniowym atomu miedzi topografia ELF jest dużo bardziej skomplikowana, co związane jest z obecnością trzech powłok elektronowych K, L, M, które reprezentowane są przez trzy koncentryczne rejony, odpowiadające małej (zielony kolor) i wysokiej (pomarańczowy kolor) lokalizacji elektronu. Można zauważyć, że maksymalny stopień lokalizacji elektronu (kolor czerwony, ELF = 1,00) jest obserwowany tylko dla centralnego obszaru atomu Cu, który odpowiada powłoce K, natomiast maksima ELF odpowiadające kolejnym powłokom elektronowym wykazują mniejszy stopień lokalizacji elektronu (kolor pomarańczowy). Tak więc topograficzna analiza rozkładu ELF potwierdza formalną strukturę elektronową atomów na bazie koncepcji funkcji falowej (orbitali atomowych), w której zakłada się przyporządkowanie elektronów orbitalom atomowym rdzenia atomowego i powłoce walencyjnej. W przestrzeni walencyjnej najbardziej spektakularna jest obecność rozciągłej domeny walencyjnej, która znajduje się pomiędzy domenami rdzeniowymi atomów B i Cu. Charakteryzuje ona dwucentrowe wiązanie chemiczne B-Cu, a jego kowalencyjna natura, wynikająca z uwspólnienia elektronów walencyjnych pochodzących z atomów B i Cu jest potwierdzona wysoką wartością ELF (kolor czerwony) w obszarze całej domeny. Należy podkreślić, że topograficzna analiza ELF dostarcza potwierdzenia kolejnego konceptu powstałego przed rozwojem mechaniki kwantowej, czyli wiązania chemicznego, które zostało zredefiniowane na gruncie mechaniki kwantowej, choćby w formalizmie metody Hartree-Focka-Roothana [120]. O ile omawiana domena może być powiązana z tzw. wiążącą gęstością elektronową, to niewiążąca gęstość elektronowa może być skojarzona z dwoma domenami, które są zlokalizowane na lewo od domeny rdzeniowej atomu B oraz na prawo od domen rdzeniowych atomu Cu. Pierwsza, bardzo duża domena z wysokim stopniem lokalizacji elektronu na bardzo dużym obszarze, charakteryzuje gęstość elektronową atomu boru, która nie bierze udziału w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu. Z kolei słabo widoczna (niewielka lokalizacja elektronów) i najbardziej zewnętrzna koncentryczna domena w rejonie atomu Cu odpowiada gęstości elektronowej powłoki walencyjnej N i orbitalu atomowego 4s. Przy takiej interpretacji wnikanie koncentrycznej domeny powiązanej z orbitalem 4s w obszar gdzie zlokalizowana jest domena wiążąca wiązania B-Cu dostarcza ilustracji sugerującej udział elektronów 4s w tworzeniu wiązania B-Cu.

Na kolejnym etapie opisu struktury elektronowej molekuł stosowana jest analiza pola gradientowego ELF do lokalizacji punktów krytycznych o indeksie 0, czyli

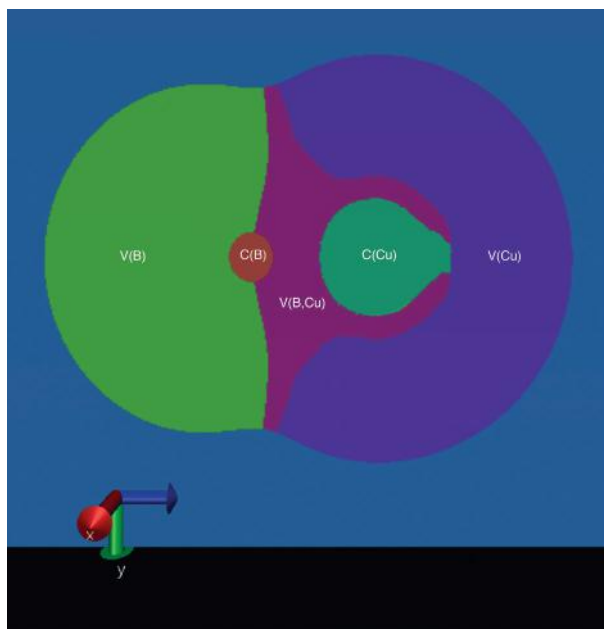
lokalnych maksimów (atraktorów) pola ELF. Generalnie nie są analizowane punkty krytyczne o wyższych indeksach. Sporadycznie rozpatrywane są punkty siodłowe o indeksie 1, których parametry numeryczne, $\eta_{CP}(r)$, $\rho_{CP}(r)$, mogą być stosowane do opisu wiązań wodorowych [98]. Jak pokazali Silvi i Savin [24] atraktory i ich baseny mogą być powiązane z klasycznymi koncepcjami, takimi jak: rdzeń atomowy, wiązanie chemiczne czy wolna para elektronowa. Dla cząsteczki CuB pięć atraktorów pola ELF pokazano na Rysunku 7.



Rysunek 7. Atraktory rdzeniowe i walencyjne pola ELF w cząsteczce CuB
 Figure 7. The core and valence attractors of ELF field for the CuB molecule

Dwa atraktory charakteryzują elektrony z przestrzeni rdzeniowej, a trzy atraktory elektrony z przestrzeni walencyjnej. Maksima ELF, związane z domenami rdzeniowymi atomów B i Cu na Rysunku 6 mogą być powiązane z atraktorami punktowymi C(B) i C(Cu). W przypadku rdzenia atomu miedzi, gdzie obserwuje się kilka domen lokalizacyjnych, analiza pola gradientowego ELF, zrealizowana w procedurze standardowej, pokazuje tylko jeden atraktor punktowy C(Cu) w pozycji jądra atomowego. Na tym etapie analizy można stwierdzić, że atraktor C(Cu) charakteryzuje ten obszar przestrzeni molekularnej cząsteczki CuB, który utożsamiany jest z elektronami opisanymi formalną konfiguracją $[Ar]3d^{10}$ orbitali atomowych Cu. Lokalizacja i analiza punktów krytycznych dla podpowłok rdzenia atomowego wymaga specjalnego traktowania i wykracza poza procedurę standardową. Walencyjna gęstość elektronowa scharakteryzowana jest przez trzy atraktory punktowe: V(B), V(Cu) i V(B,Cu) zlokalizowane na osi symetrii B-Cu. Atraktor V(Cu) znajduje się wyraźnie bliżej atraktora rdzeniowego C(Cu) niż atraktor walencyjny V(B) w sąsiedztwie atraktora C(B), co związane jest z innym rozkładem wartości ELF w tych obszarach. Niemniej, brak jest w literaturze przedmiotu jakościowej dyskusji położenia atraktorów pola ELF w kontekście właściwości fizyko-chemicznych molekuł. Monosynaptyczne atraktory niewiążące V(B), V(Cu) charakteryzują tzw. niewiążącą gęstość elektronową, która nie bierze udziału w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu. Atraktor wiążący disynaptyczny V(B,Cu) odpowiada tzw. wiążącej gęstości elektronowej, którą utożsamia się z tworzeniem wiązania chemicznego B-Cu i która w klasycznej koncepcji kowalencyjnego wiązania chemicznego wynika z uwspólnienia gęstości elektronowej. Zgodnie z interpretacją podaną przez Silviego i Savina [24] lokalizacja atraktora V(B,Cu) dostarcza jednoznacznego potwierdzenia, że wiązanie B-Cu ma charakter kowalencyjny. Ponadto uzyskujemy racjonalizację struktury Lewisa dla molekuly CuB w postaci wzoru $|B - Cu|$, gdzie pionowe kreski odpowiadają atraktorom (i basenom) niewiążącym V(B) i V(Cu), a pozioma kreska

odpowiada atraktorowi (i basenowi) wiążącemu $V(B,Cu)$. W Tabeli 2 przedstawione zostały wartości ELF dla wszystkich atraktorów. Można zauważyć doskonałą lokalizację ($\eta(r)=1$) elektronów w obszarze rdzeniowej gęstości elektronowej (atraktory $C(B)$ i $C(Cu)$) oraz pewien poziom zdelokalizowania elektronów powiązanych z atraktorami walencyjnymi $V(B)$, $V(Cu)$ i $V(B,Cu)$. Relatywnie duży stopień delokalizacji elektronów walencyjnych widoczny jest dla elektronów opisanych atraktorem i basenem $V(Cu)$, dla którego wartość ELF jest poniżej 0,5.



Rysunek 8. Baseny lokalizacyjne związane z atraktorami pola ELF w cząsteczce CuB
Figure 8. The localisation basins associated with attractors of ELF for the CuB molecule

Badaniem uzupełniającym dla dyskusji liczby, rodzaju i położenia atraktorów rdzeniowych i walencyjnych w badanej molekuie jest analiza topologii basenów lokalizacyjnych związanych z atraktorami pola ELF. Wykorzystywane jest pojęcie synaptyczności basenu lokalizacyjnego [38]. Na Rysunku 8 przedstawiony jest przekrój basenów lokalizacyjnych w płaszczyźnie symetrii molekuły. Widoczne przekroje basenów związane są z atraktorami $C(B)$, $C(Cu)$, $V(B)$, $V(Cu)$ i $V(B,Cu)$. Można zauważyć diametralne różnice pomiędzy obrazem domen lokalizacyjnych (Rys. 6) a obrazem basenów lokalizacyjnych. O ile przekrój basenów rdzeniowych odpowiada wyobrażeniu o ich sferycznym kształcie, o tyle kształt basenu $V(B,Cu)$, który odpowiada gęstości elektronowej, która tworzy wiązanie chemiczne B-Cu już tak intuicyjnie przewidywalny nie jest. W tworzeniu wiązania B-Cu poza gęstością elektronową znajdującą się centralnie pomiędzy obszarami rdzeniowymi bierze udział także gęstość elektronowa z peryferyjnych rejonów przylegających do basenu $C(Cu)$. Disynaptyczny charakter basenu $V(B,Cu)$ może być bardzo łatwo potwier-

dzony, jeżeli zauważy się, że ma on wspólne powierzchnie graniczne tylko z dwoma basenami rdzeniowymi C(B) i C(Cu). Podobnie monosynaptyczny typ basenów V(B) i V(Cu) wynika z obecności wspólnych powierzchni granicznych tylko z jednym basenem rdzeniowym, odpowiednio C(B) dla V(B) i C(Cu) dla V(Cu). Należy zaznaczyć, że topograficzna analiza basenów lokalizacyjnych jest bardzo rzadko prezentowana w pracach naukowych.

Ostatnim elementem topologicznego opisu struktury elektronowej molekuł na bazie ELF jest analiza wartości numerycznych, które obliczane są dla basenów lokalizacyjnych (Ω_i) pola ELF [25, 56, 84]. W Tabeli 2 przedstawione są wartości średniej populacji elektronowej basenu lokalizacyjnego (\bar{N}), odchylenia standardowego (σ), które uważa się za miarę delokalizacji gęstości elektronowej basenu lokalizacyjnego Ω_i i wybrane wartości kowariancji (cov), które określają zależności pomiędzy średnimi populacjami elektronowymi basenów lokalizacyjnych Ω_i i Ω_j . Wartości cov interpretowane są w celu określenia, z którymi basenami i w jakim stopniu zachodzi delokalizacja gęstości elektronowej.

Populacja elektronowa basenu C(B), która wynosi 2,04e, zgadza się bardzo dobrze z koncepcją obsadzenia obszaru rdzenia atomu boru przez elektrony opisane spinoorbitalami z formalnej konfiguracji $1s^2$. W przypadku dużo większego basenu C(Cu) jego populacja elektronowa 27,03e może być wyjaśniona jako wynikająca z lokalizacji w obszarze rdzeniowym elektronów opisanych konfiguracją elektronową $[\text{Ar}]3d^9$. Taka interpretacja prowadzi do wniosku, że jeden elektron z podpowłoki 3d oraz elektron z ostatniej powłoki walencyjnej 4s biorą udział w tworzeniu wiązania kowalencyjnego B-Cu a także dają wkład do populacji niewiążącego basenu V(Cu). Populacja basenu V(Cu) wynosi 0,66e, co potwierdza częściowo tę interpretację i pozwala zweryfikować hipotezę o niewiążącej parze elektronów zlokalizowanej na atomie Cu we wzorze Lewisa $|\text{B-Cu}|$. Mniejsza niż 2e wartość populacji dla V(Cu) sugeruje, że opis struktury elektronowej molekuly CuB wymaga także uwzględnienia struktury Lewisa $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$, gdzie w obszarze wiązania zlokalizowane są cztery elektrony, a dwa elektrony pochodzą od atomu Cu. Jak duży może być wkład tej struktury do równowagi mezomerycznej można wnioskować na podstawie populacji wiązania chemicznego B-Cu, która wynosi 2,40e. Pokazuje ona, że wiązanie bor-miedź ma dominujący charakter pojedynczy, jak sugeruje wzór Lewisa $|\text{B-Cu}|$, natomiast domieszka charakteru podwójnego, zgodnie ze wzorem Lewisa $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$, jest niewielka. Należy zaznaczyć, że możliwość obliczenia populacji elektronowej wiązania kowalencyjnego jest jednym z najciekawszych wyników, jakie można uzyskać z topologicznej analizy funkcji ELF. Trzeci walencyjny basen lokalizacyjny, jaki wykazała analiza topologiczna funkcji ELF, to basen V(B), który charakteryzuje niewiążącą gęstość elektronową w przestrzeni walencyjnej atomu boru. Jego populacja elektronowa wynosi 1,84e, a więc jest zbliżona do formalnej wartości 2e przewidzianej wzorami Lewisa $|\text{B-Cu}|$ i $|\text{B}^{\delta-}\text{Cu}^{\delta+}|$. Niemniej zasadne jest rozważenie trzeciej formalnej struktury Lewisa, gdzie para elektronów z atomu B jest donowana do przestrzeni wiązania bor-miedź, $|\text{B}^{\delta+}\text{Cu}^{\delta-}|$. Ponieważ

populacje basenów $V(B,Cu)$ i $V(B)$ są zbliżone do $2e$ (2,40e, 1,84e), tak więc udział struktur Lewisa $[B^{\delta-} \leftarrow Cu^{\delta+}, B^{\delta+} \rightarrow Cu^{\delta-}]$ w równowadze tautomerycznej jest niewielki. Ilościowe udziały trzech struktur Lewisa mogą być zweryfikowane na bazie obliczeń kwantowo-chemicznych, na przykład, za pomocą metody wiązań walencyjnych.

Tabela 2. Parametry topologiczne obliczone dla molekuly CuB metodą CCSD/6-311+G(d) // CCSD(T)/6-311+G(d)

Table 2. Topological parameters calculated for the CuB molecule using the CCSD/6-311+G(d) // CCSD(T)/6-311+G(d) method

Nr	att/bas	$\eta(r)$	$\bar{N}[e]$	$Cu \Omega_i[e]$	$B \Omega_i[e]$	σ	cov ¹⁾
1	C(B)	1,000	2,04	0,0	2,04	0,39	-0,32 V(B), -0,14 V(B,Cu)
2	C(Cu)	1,000	27,03	27,03	0,0	0,97	-0,67 V(B, Cu), -0,29 V(Cu)
3	V(B)	0,995	1,84	< 0,1	1,77	0,59	-0,32 C(B), -0,29 V(B,Cu)
4	V(Cu)	0,322	0,66	0,0	0,66	0,68	-0,29 C(Cu), -0,25 V(B,Cu)
5	V(B,Cu)	0,908	2,40	1,34	1,06	1,10	-0,67 C(Cu), -0,29 V(B), -0,19 V(Cu)

¹⁾ tylko dwie największe wartości.

att/bas - atraktor / basen rdzeniowy lub walencyjny; $\eta(r)$ – wartość ELF dla atraktora; \bar{N} – średnia populacja elektronowa basenu lokalizacyjnego; $Cu|\Omega_i$ – wkład gęstości elektronowej atomu Cu do populacji basenu lokalizacyjnego; $B|\Omega_i$ – wkład gęstości elektronowej atomu B do populacji basenu lokalizacyjnego; σ – odchylenie standardowe populacji basenu lokalizacyjnego; cov - kowariancja średnich populacji elektronów basenów lokalizacyjnych Ω_i

Analiza wkładów atomowych, reprezentowanych przez baseny atomowe Cu i B pola gęstości elektronowej, do basenów lokalizacyjnych pola ELF ($Cu|\Omega_i$ i $B|\Omega_i$), zaproponowana przez Rauba i Jansena [26], pozwala na obliczenie indeksu polarności wiązania kowalencyjnego B-Cu. Przede wszystkim, zanurzenie basenów lokalizacyjnych w polu $\rho(r)$ pokazuje, że baseny rdzeniowe C(B) i C(Cu) zawierają tylko elektrony rdzeni atomowych, podobnie jak baseny niewiążące V(B) i C(Cu) charakteryzują tylko walencyjną gęstość elektronową atomów boru i miedzi. Najciekawszy wynik uzyskuje się dla wiązania B-Cu, dla którego wkłady atomowe B i Cu wynoszą odpowiednio 1,06e i 1,34e, co pokazuje, że wiązanie składa się w 44% z gęstości elektronowej pochodzącej z atomu B i w 56% z gęstości elektronowej z atomu Cu. Indeks polarności, p_{CuB} , wynosi tylko 0,11, a więc wiązanie jest w niewielkim stopniu spolaryzowane w stronę atomu Cu.

Jako ostatnia przedyskutowana zostanie delokalizacja gęstości elektronowej, która powiązana jest z basenami lokalizacyjnymi pola ELF. Podstawy teoretyczne badania delokalizacji gęstości elektronowej zostały przedstawione w pracach [25, 56, 84]. Miarą delokalizacji jest wariancja (σ^2) i odchylenie standardowe (σ) populacji elektronowej basenu Ω , natomiast które baseny lokalizacyjne, (Ω_i) i „stopień” w jakim biorą one udział w delokalizacji wyrażone są poprzez kowariancje populacji basenu ($cov[\Omega_i, \Omega_j]$). W Tabeli 2 dwie ostatnie kolumny przedstawiają wartości σ i $cov[\Omega_i, \Omega_j]$ dla pięciu basenów pola ELF w cząsteczce CuB. Odchylenia standardowe populacji basenów C(B), C(Cu), V(B) i V(B,Cu) pokazują niewielki stopień zdelokalizowania gęstości elektronowej w tych basenach. Natomiast wartość

$\sigma(0,68e)$ obliczona dla basenu niewiążącego $V(\text{Cu})$, która jest porównywalna z wartością $\bar{N}(0,66e)$, wskazuje na wysoki stopień zdelokalizowania gęstości elektronowej z obszaru walencyjnego, który nie bierze udziału w tworzeniu wiązania B-Cu. Analiza kowariancji pokazuje, że gęstość elektronowa basenu $V(\text{Cu})$ zachodzi głównie z basenem rdzeniowym miedzi, $\text{cov}[V(\text{Cu}),C(\text{Cu})] = -0,29$ i z basenem wiązania chemicznego B-Cu, $\text{cov}[V(\text{Cu}),V(\text{B,Cu})] = -0,25$. W podobny sposób można przeanalizować delokalizację gęstości elektronowej wiązania kowalencyjnego $V(\text{B,Cu})$, która zachodzi głównie z basenem rdzeniowym $C(\text{Cu})$ oraz w przestrzeni walencyjnej, z basenami $V(\text{B})$ i $V(\text{Cu})$, o czym świadczą wartości $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),C(\text{Cu})] = -0,67$, $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),V(\text{B})] = -0,29$ i $\text{cov}[V(\text{B,Cu}),V(\text{Cu})] = -0,19$. Należy zauważyć dużo większą delokalizację z obszarem rdzeniowym atomu miedzi niż z obszarami walencyjnymi.

Podsumowując, w strukturze elektronowej cząsteczki CuB można wyróżnić dwa obszary (baseny) rdzeniowe i trzy walencyjne, które odpowiadają fragmentom przestrzeni molekularnej, gdzie oczekiwana jest gęstość elektronowa rdzeni atomowych B i Cu, niewiążąca gęstość elektronowa atomów B i Cu oraz wiązanie chemiczne B-Cu. Wiązanie B-Cu ma charakter kowalencyjny, jest tworzone średnio przez 1,2 pary elektronowe (topologiczny rząd wiązania) z populacją całkowitą 2,40e, co sugeruje dominujący charakter pojedynczy wiązania. Jest ono spolaryzowane w niewielkim stopniu w stronę atomu Cu, który w rejonie wiązania (basenu lokalizacyjnego $V(\text{B,Cu})$) lokuje tylko o 0,28e więcej gęstości elektronowej niż atom B.

Przedstawiony powyżej opis struktury elektronowej cząsteczki CuB za pomocą topologicznej analizy ELF zawiera wszystkie standardowe etapy takiej analizy. Należy jednak zaznaczyć, że możliwe jest również bardziej rozbudowane studium, gdzie badane są wszystkie punkty krytyczne molekularnego pola ELF [54]. Z drugiej strony najczęściej spotykane w literaturze przedmiotu są opracowania na bazie graficznej analizy (topograficznej) rozkładu wartości ELF w molekułach bez analizy jej wektorowego pola gradientu i parametrów topologicznych.

UWAGI KOŃCOWE

Analiza topologiczna ELF jest jedną z metod z arsenału Chemicznej Topologii Kwantowej – metodologii badawczej z obszaru obliczeniowej chemii kwantowej, której aparat matematyczny do badania topologii gęstości elektronowej przystosował Bader [14] – a która stanowi atrakcyjną alternatywę dla klasycznych metod badania struktury elektronowej molekuł, jak teoria orbitali molekularnych czy teoria wiązań walencyjnych. Na początku 2019 roku chemia teoretyczna dysponuje już szerokim wachlarzem tzw. molekularnych pól skalarnych, które wyrażają skomplikowane informacje, oferowane przez molekularną mechanikę kwantową, w postaci funkcji rzeczywistych o intuicyjnej dla chemików interpretacji [121]. Poza wspomnianymi $\rho(r)$, ELF i ELI należy wymienić: *Localized Orbital Locator*, (LOL)

[122], *parity function*, P, [123,124], *Electron Pair Localisation Function*, (EPLF) [125], *Localised Electron Detector*, (LED) [126], *single exponential decay detector* (SEDD) [127,128], *Non-Covalent Interactions index*, (NCI) [129] czy *Density Overlap Region Indicator* (DORI) [130]. Nie ulega jednak wątpliwości, że najwięcej informacji o wariantach definicji, zastosowaniach, czy ograniczeniach wiemy odnośnie ELF. Na pewno wynika to z faktu, że od momentu kiedy Silvi i Savin wykazali użyteczność topologicznej analizy ELF [24] minęło już sporo czasu, ale nie bez znaczenia jest też chwytliwy akronim z popkulturalnym odniesieniem. Czy analiza topologiczna funkcji lokalizacji elektronów zostanie zastąpiona innym rodzajem opisu struktury elektronowej np. za pomocą automatów komórkowych [131], czy jeszcze bardziej rewolucyjnego formalizmu pokaże przyszłość, natomiast już dzisiaj poza orbitalem molekularnym, „atomem w molekule” możemy analizować także własności base-nów pola ELF.

PODZIĘKOWANIE

Panu Profesorowi Zdzisławowi Latajce dziękuję za wszelką pomoc i przychylność okazywaną przez 26 lat współpracy. Dziękuję Wrocławskiem Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu (WCSS) za umożliwienie wykonania obliczeń kwantowo-chemicznych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Heisenberg, *Z. Angew. Phys.*, 1927, **43**, 172.
- [2] N. Bohr, *Naturwiss.*, 1928, **16**, 245.
- [3] S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 296.
- [4] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, 1963, **35**, 457.
- [5] W. von Niessen, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 4290.
- [6] J. Pipek, P.G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 4916.
- [7] R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 1.
- [8] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J.C. Kieffer, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, *Nature*, 2004, **432**, 867.
- [9] J.M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, J.C.H. Spence, *Nature*, 1999, **401**, 49.
- [10] E.R. Scerri, *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 1492.
- [11] J. Autschbach, *J. Chem. Educ.*, 2012, **89**, 1032.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- [14] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1990.
- [15] A. Bach, D. Lentz, P. Luger, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 7405.
- [16] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.*, 2004, **15**, 117.
- [17] R.F.W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 10391.
- [18] J. Poater, J.J. Dannenberg, M. Solà, F.M. Bickelhaupt, *Int. J. Chem. Model.*, 2008, **1**, 63.
- [19] R.F. Nalewajski, *Information Theory of Molecular System*, Elsevier, Amsterdam 2006.

- [20] N.O.J. Malcolm, P.L.A. Popelier, *Faraday Discuss.*, 2003, **124**, 353.
- [21] P.L.A. Popelier, F.M. Aicken, *Chem. Phys. Chem.*, 2003, **4**, 824.
- [22] P.L.A. Popelier, *On quantum chemical topology*, [w:] *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*. 22, R. Chauvin i in. (Red.), Springer International Publishing, Szwajcaria 2016.
- [23] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397.
- [24] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- [25] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 1088.
- [26] S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.*, 2001, **106**, 223.
- [27] R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, **32**, 335.
- [28] R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press: Londyn 1969.
- [29] A.D. Becke, *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, **23**, 1915.
- [30] W.L. Luken, D.N. Beratan, *Theor. Chim. Acta*, 1984, **61**, 265.
- [31] W.L. Luken, J. C. Culberson, *Theor. Chim. Acta*, 1984, **66**, 279.
- [32] L. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 788.
- [33] A. Savin, J. Jepsen, O.K. Andersen, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 187.
- [34] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**, 5048.
- [35] C.F. Von Weizsacker, *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.*, 1934, **96**, 431.
- [36] *Electron Localizability. Chemical bonding analysis in direct and momentum space*, <http://www2.cpfs.mpg.de/ELF/>, dostęp 15.02.2019.
- [37] R.H. Abraham, C.D. Shaw, *Dynamics. The geometry of behavior*, Wyd. 2, Addison-Wesley Publishing Company, The Advanced Book Program, California 1992.
- [38] B. Silvi, *J. Mol. Struct.*, 2002, **614**, 3.
- [39] R.F.W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 1943.
- [40] R. Daudel, H. Brion, S. Odier, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2080.
- [41] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, P. Kottis, *Adv. Quantum Chem.*, 1972, **6**, 93.
- [42] C.E. Shannon, *Bell Sys. Tech. J.*, 1948, **27**, 379.
- [43] *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*, C.F. Matta, R.J. Boyd (Red.), Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [44] R.F.W. Bader, S.G. Anderson, A.J. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1389.
- [45] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 4316.
- [46] R.F.W. Bader, Y. Tal, S.G. Anderson, T.T. Nguyen-Dang, *Isr. J. Chem.*, 1980, **19**, 8.
- [47] R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 2871.
- [48] Y. Tal, R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, M. Ojha, S.G. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5162.
- [49] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 409.
- [50] A. Savin, H.-J. Flad, J. Flad, H. Preuss, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1992, **31**, 185.
- [51] S.R. Gadre, S.A. Kulkarni, R.K. Pathak, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 3574.
- [52] R.F.W. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 15398.
- [53] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.*, 1996, **60**, 875.
- [54] X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7277.
- [55] M. Kohout, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 1997, **18**, 1431
- [56] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Str.*, 1998, **450**, 59.
- [57] P. Fuentalba, *Int. J. Quant. Chem.*, 1998, **69**, 559.
- [58] J.K. Burdett, T.A. McCormick, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 6366.
- [59] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 1999, **20**, 1517.
- [60] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp.&Chem.*, 1999, **23**, 597

- [61] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 2000, **21**, 509.
- [62] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 852.
- [63] F. Fuster, B. Silvi, *Chem. Phys.*, 2000, **252**, 279.
- [64] H. Chevreau, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**, 9.
- [65] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Mol. Str.*, 2000, **555**, 75.
- [66] B. Silvi, C. Gatti, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 947.
- [67] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9460.
- [68] I. Fourré, B. Silvi, A. Sevin, H. Chevreau, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2561.
- [69] D.B. Chesnut, L.J. Bartolotti, *Chem. Phys.*, 2002, **278**, 101.
- [70] B. Silvi, E.S. Kryachko, O. Tishchenko, F. Fuster, M.T. Nguyen, *Mol. Phys.*, 2002, **100**, 1659.
- [71] S. Noury, B. Silvi, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2164.
- [72] M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 150.
- [73] V. Tsirelson, A. Stash, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**, 142.
- [74] C. Lepetit, B. Silvi, R. Chauvin, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 464.
- [75] E. Chamorro, P. Fuentalba, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 2003, **24**, 496.
- [76] B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3081.
- [77] J. Pilmé, B. Silvi, M.E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 4506.
- [78] J. Melin, P. Fuentalba, *Int. J. Quant. Chem.*, 2003, **92**, 381.
- [79] M. Kohout, *Int. J. Quant. Chem.*, 2004, **97**, 651.
- [80] J.C. Santos, W. Tiznado, R. Contreras, P. Fuentalba, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 1670.
- [81] R.J. Gillespie, S. Noury, J. Pilmé, B. Silvi, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3248.
- [82] A. Savin, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 2025.
- [83] M. Erdmann, E.K.U. Gross, V. Engel, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 9666.
- [84] B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 256.
- [85] D. Jayatilaka, D. Grimwood, *Acta Crystallogr., Sect A: Found. Crystallogr.* 2004, **A60**, 111.
- [86] M. Kohout, K. Pernal, F.R. Wagner, Y. Grin, *Theor. Chem. Acta*, 2004, **112**, 453.
- [87] T. Burnus, M.A.L. Marques, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. A*, 2005, **71**, 010501(r)
- [88] J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3911.
- [89] S. Shaik, D. Danovich, B. Silvi, D.L. Lauvergnat, P.C. Hiberty, 2005, **11**, 6358.
- [90] B. Silvi, I. Fourré, M.E. Alikhani, *Monatsh. Chem.*, 2005, **136**, 855.
- [91] J. Pilmé, B. Silvi, M.E. Alikhani, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10028.
- [92] R.F. Nalewajski, A.M. Köster, S. Escalante, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10038.
- [93] P.W. Ayers, *J. Chem. Sci.*, 2005, **117**, 441.
- [94] R. Ponec, J. Chaves, *J. Comp. Chem.*, 2005, **26**, 1205.
- [95] G.V. Gibbs, D.F. Cox, N.L. Ross, T.D. Crawford, R.T. Downs, J.B. Burt, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 10022.
- [96] A. Gallegos, R. Carbó-Dorca, F. Lodier, E. Cancès, A. Savin, *J. Comp. Chem.*, 2005, **26**, 455.
- [97] E. Matito, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014109.
- [98] M.E. Alikhani, F. Fuster, B. Silvi, *Struct. Chem.*, 2005, **16**, 203.
- [99] A. Savin, *J. Chem. Sci.*, 2005, **117**, 473.
- [100] J. Pilmé, E.A. Robinson, R.J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6198.
- [101] M.E. Alikhani, S. Shaik, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 390.
- [102] A. Ormeci, H. Rosner, F.R. Wagner, M. Kohout, Y. Grin, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 1100.
- [103] V. Polo, J. Andrés, B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, 2007, **28**, 857.
- [104] I. Fourré, B. Silvi, *Heteroat. Chem.*, 2007, **18**, 135.
- [105] I. Fourré, H. Gérard, B. Silvi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2007, **811**, 69.
- [106] F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Y. Grin, 2007, **13**, 5724.
- [107] J. Pilmé, J.-P. Piquemal, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**, 1440.

- [108] A. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **454**, 396.
- [109] A. Fernandez, L. Rincon, R. Almeida, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2009, 911, 118.
- [110] F. Feixas, E. Matito, M. Duran, M. Solá, B. Silvi, *J. Chem. Theory Comp.*, 2010, 6, 2736.
- [111] J. Contreras-García, J. M. Recio, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 411.
- [112] S. N. Steinmann, Y. Mo, C. Corminboeuf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20584.
- [113] J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, N. Galland, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 2985.
- [114] M. Rodríguez-Mayorga, E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, M. Solà, E. Matito, *Mol. Phys.*, 2016, **114**, 1345.
- [115] B. Silvi, H. Ratajczak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 27442.
- [116] C. Lepetit, P. Fau, K. Fajerweg, M.L. Kahn, B. Silvi, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **345**, 150.
- [117] P.L.A. Popelier, E.A.G. Brémond, *Int. J. Quantum Chem.*, 2009, **109**, 2542.
- [118] Konferencja „Twenty Years ELF”. 21-24 czerwca, 2010 r., Paryż, Francja.
- [119] G. Mierzwa, A.J. Gordon, S. Berski, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 17096.
- [120] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
- [121] L. Vannay, B. Meyer, R. Petraglia, G. Sforazzini, M. Cerriotti, C. Corminboeuf, *JCTC*, 2018, **14**, 2370.
- [122] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 2000, **527**, 51.
- [123] H.L. Schmider, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 11134.
- [124] H.L. Schmider, A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 3184.
- [125] A. Scemana, M. Caffarel, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, *JCTC*, 2011, 7, 618.
- [126] H.J. Bohórquez, R.J. Boyd, *Theor. Chem. Acc.*, 2010, **127**, 393.
- [127] P. de Silva, J. Korchowiec, T.A. Wesolowski, *ChemPhysChem*, 2012, 13, 3462.
- [128] P. de Silva, J. Korchowiec, T.A. Wesolowski, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164301.
- [129] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498.
- [130] P. de Silva, C. Corminboeuf, *JCTC*, 2014, **10**, 3745.
- [131] S. Wolfram, *New kind of science*, Wolfram Research, 2002.

Praca wpłynęła do Redakcji 25 stycznia 2019

**EFEKT KOOPERATYWNOŚCI ODDZIAŁYWAŃ
NIEKOWALENCYJNYCH W WYBRANYCH
UKŁADACH MOLEKULARNYCH
STABILIZOWANYCH WIĄZANIAMI WODOROWYMI
I HALOGENOWYMI**

COOPERATIVITY EFFECT IN NONCOVALENT
INTERACTIONS OF SELECTED MOLECULAR
COMPLEXES STABILISED BY HYDROGEN
AND HALOGEN BONDS

**Małgorzata Domagała, Justyna Dominikowska,
Marcin Palusiak***

*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*

**e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl*

Abstract
Wprowadzenie
Dyskusja
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr Małgorzata Domagała ukończyła studia chemiczne na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Swoją dotychczasową działalność naukową i zawodową związała z uczelnią macierzystą, w której w 2007 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Jej główne zainteresowania naukowe skupiają się wokół niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym i w fazie gazowej. Metodyka prowadzonych badań oparta jest na obliczeniach kwantowo-mechanicznych i dyfrakcji rentgenowskiej.



 <https://orcid.org/0000-0003-0077-7728>

Dr Justyna Dominikowska jest absolwentką Międzywydziałowych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych na Uniwersytecie Łódzkim. Ukończyła studia doktorskie na Wydziale Chemii UŁ, promotorem jej rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. Marcin Palusiak. Obecnie jest zatrudniona w Zakładzie Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii UŁ. W kręgu jej zainteresowań naukowych znajdują się przede wszystkim aromatyczność oraz wiązanie halogenowe. W swoich badaniach posługuje się metodami chemii obliczeniowej.



 <https://orcid.org/0000-0003-4150-0506>

Marcin Palusiak ukończył studia magisterskie w marcu 2001 roku. W roku 2005 obronił pracę doktorską, a w cztery lata później złożył rozprawę habilitacyjną, uzyskując stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie fizycznej chemii organicznej w marcu 2010 roku. W roku 2018 Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej nadał mu tytuł naukowy profesora nauk chemicznych. Zajmuje się badaniami nad słabymi oddziaływaniami, w szczególności wiązaniem wodorowym i halogenowym, aromatycznością, efektem podstawnikowym, ogólnie zależnością między strukturą cząsteczkową, a właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi związków chemicznych. W badaniach wykorzystuje metody krystalografii rentgenowskiej oraz modelowanie kwantowo-chemiczne.



 <https://orcid.org/0000-0002-0032-0878>

ABSTRACT

Among various so-called weak interactions, a halogen bond [8 and references therein] is currently probably one of more explored by researchers. This is due to the fact that it has several properties in common with the hydrogen bonding, and thus, similarly as already well characterised H-bond, it may have a crucial role in different physical, chemical, and biological processes. This bond is formed due to stabilising interactions between a region of positive charge located on a surface of the halogen atom and the other atomic center possessing the electron charge surplus (e.g. a lone pair) [8]. The region of positive charge appears on the halogen atom surface due to deformation of its electron cloud resulting in its ellipsoidal shape with the short axis opposite the covalent bond and the long axis in the perpendicular direction [11]. This results in a particular distribution of local charges on the atomic surface, as shown in Figure 1. As a consequence the halogen atom may exhibit a dual character, acting as either electron charge donor or acceptor, depending on the type of interaction and the direction of the appearing interactomic contact. A good example of such situation is shown in Figure 2. Thus, one may consider the situation when two interactions are formed simultaneously and the halogen atom acts as an electron charge donor and acceptor at the same time. For such situation the synergism of both interactions may strengthen complexation. In order to analyze that case, various representative complexes were investigated [13, 17, 18, 20, 21] by means of many-body interaction approach [5, 6]. In general, it appears that as distinct to hydrogen bond [2–4], the synergism is rather weak, with some exceptions for iodine atom due to stronger halogen bonds formed by that atomic centre [13, 17, 18]. In the case of halo-amine tetramers [21] the additional stabilising effect derived from back bonding of π type was found – for the first time for a halogen bond.

Keywords: halogen bond, hydrogen bond, interaction energy, cooperativity effect, molecular modelling

Słowa kluczowe: wiązanie halogenowe, wiązanie wodorowe, energia oddziaływania, efekt kooperatywny, modelowanie molekularne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DNA	– kwas deoksyrybonukleinowy
MP2	– rachunek zaburzeń Mollera Plesseta rzędu drugiego
BSSE	– błąd superpozycji bazy
QTAIM	– teoria kwantowa atomów w cząsteczkach
BCP	– punkt krytyczny wiązania
EDA	– analiza bazująca na dekompozycji energii oddziaływania

WPROWADZENIE

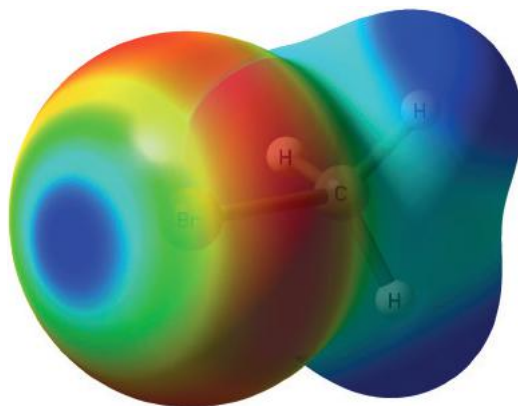
Chyba większość z nas zna przygodę Lemuela Guliwera [1], który to, jako rozbitek wyrzucony przez morze na brzeg kraju Liliputów, po odzyskaniu przytomności nie może powstać, bowiem mieszkańcy tej krainy, o zaledwie piętnastocentymetrowym wzroście, przywiązali go do ziemi setkami cienkich (z punktu widzenia Guliwera) lin. Oczywiście żadna z tych lin z osobna nie powstrzymałaby Lemuela Guliwera przed poderwaniem się na nogi. Jednak ich ilość i rozmieszczenie spowodowały, że dopiero zapewnienie o pokojowych zamiarach nakłoniło mieszkańców Liliputii do uwolnienia rozbiteka. Czy ta historyjka może stanowić alegorię świata chemii? Otóż jak najbardziej tak!

Oddziaływania międzycząsteczkowe, często określane mianem „słabych”, czy „niekowalencyjnych”, dla podkreślenia ich odmiennego charakteru od silnych oddziaływań wiążących atomy w cząsteczki (np. wiązań kowalencyjnych) leżą w sferze zainteresowań wielu badaczy z uwagi na szczególną rolę w przyrodzie, wynikającą właśnie z tego faktu, że są one relatywnie słabe. Dzięki temu nawet relatywnie niewielka ilość energii dostarczona do układu pozwala na rozerwanie i reorganizację kompleksów utworzonych w wyniku oddziaływań słabych. Z drugiej jednak strony ilość i architektura takich oddziaływań prowadzi do utworzenia trwałych w danych warunkach struktur, wspomniawszy jako przykład choćby strukturę kryształu lodu, czy drugorzędową strukturę helisy DNA. Siła oddziaływań słabych tkwi w ich ilości i przestrzennej organizacji.

Jednoczesne wystąpienie np. kilku wiązań wodorowych prowadzi do wzajemnego wspomagania, synergizmu, który objawia się większą energią wiążącą cząsteczki w kompleks, niż wynikałoby to z obecności każdego z tych oddziaływań z osobna. Doskonałą ilustracją tego efektu, który w dalszej części pracy będziemy nazywali efektem kooperatywności, jest seria prac Sotirisa S. Xantheasa [2–4]. Xantheas zastosował podejście określane mianem teorii oddziaływań wielociałowych [5, 6] i wykazał w sposób jawny, że w skończonych klastrach cząsteczek wody wkład do energii oddziaływania wynikający z kooperatywności wiązań wodorowych może stanowić nawet 40% energii oddziaływania stabilizującego te kompleksy. Zatem kooperatywność oddziaływań słabych może być kluczowa w kontekście tworzenia się kompleksów większej ilości molekuł. Co warto podkreślić, podejście wielociałowe, stanowiące rozwinięcie metody supermolekularnej wyznaczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych, dostarcza w sposób jawny informację o tym efekcie.

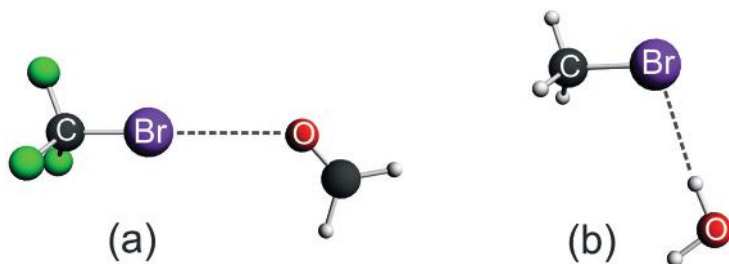
Chyba najlepiej zbadanym specyficznym wiązaniem słabym jest wiązanie wodorowe [7]. Jednak, obok wiązania wodorowego, niemal równie intensywnie badane jest wiązanie halogenowe [8], posiadające wiele cech wspólnych z wiązaniem wodorowym. Jest kierunkowe i ma zbliżoną moc [9]. Uważa się, że wiązanie halogenowe powstaje w wyniku anizotropowego rozkładu ładunku elektronowego w przestrzeni walencyjnej atomów (głównie cięższych) fluorowców związanych kowalencyjnie z innymi centrami atomowymi. W konsekwencji tego szczególnego rozkładu gęstości

elektronowej atomów fluorowców na powierzchni tych atomów powstają obszary o cząstkowym ładunku dodatnim (w opozycji do wiązania kowalencyjnego) oraz cząstkowym ładunku ujemnym (w obwiedni atomu halogenowca). Taki cząstkowy ładunek dodatni może efektywnie oddziaływać z innym centrum atomowym posiadającym nadmiar ładunku elektronowego, w konsekwencji tworząc wiązanie halogenowe. Rysunek 1 przedstawia rozkład potencjału elektrostatycznego w cząsteczce bromometanu. Na powierzchni atomu Br widać lokalny nadmiar ładunku dodatniego (kolor niebieski) w wyniku przesunięcia gęstości elektronowej w kierunku obwiedni tego atomu (kolor czerwony).



Rysunek 1. Rozkład potencjału elektrostatycznego w cząsteczce bromometanu
Figure 1. Electrostatic potential in CH_3Br molecule

To zasugerowało badaczom elektrostatyczny charakter tego oddziaływania, jednak jak wynika z bliższych obserwacji, charakter tego wiązania jest bardziej złożony [9, 10]. Jak już wspomniano, konsekwencją anizotropowego rozkładu gęstości elektronowej atomu chlorowca jest nie tylko obszar deficytu ładunku elektronowego w opozycji do wiązania kowalencyjnego, ale także obszar nadmiaru tego ładunku [11]. Tu pojawia się dwojaki charakter atomów fluorowców, które w zależności od kierunku, mogą pełnić rolę kwasu lub zasady Lewisa [9, 12, 13]. Dobrą ilustracją tej sytuacji jest wiązanie wodorowe i halogenowe tworzone przez atom chloru w chlometanie. W jednym przypadku atom chloru jest donorem ładunku elektronowego (akceptorem protonu w mostku wodorowym), a w drugim akceptorem tego ładunku. Tu nasuwa się pytanie, które jest kluczowe w kontekście tego artykułu; czy może zaistnieć sytuacja, w której ten sam atom chlorowca bierze udział w tworzeniu obu tych oddziaływań jednocześnie, a konsekwencją tego pytania jest następane; czy w takim przypadku obecność obu oddziaływań będzie owocowała wystąpieniem efektów kooperatywnych?



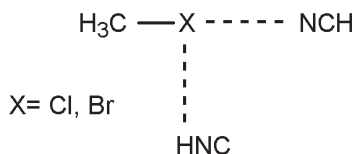
Rysunek 2. Wiązanie halogenowe w kompleksie $F_3C-Br \dots OCH_2$, (a), oraz wiązanie wodorowe w kompleksie $H_3C-Br \dots H_2O$, (b). Atom bromu w pierwszym przypadku pełni rolę akceptora ładunku elektronicznego, a w drugim jego donora

Figure 2. The halogen-bonded complex of $F_3C-Br \dots OCH_2$, (a), and H-bonded complex of $H_3C-Br \dots H_2O$, (b). The Br atom acts as an electron accepting and donating centre, respectively

Przedstawiając czytającemu ten bardzo subiektywny przegląd literatury postaramy się choć w części odpowiedzieć na powyższe pytania.

DYSKUSJA

W pracy [13] przedstawiono badania, w których atom fluorowca, przyłączony do atomu węgla opisanego hybrydyzacją sp^3 , pełni podwójną rolę zarówno kwasu jak i zasady Lewisa. Atom ten uczestniczy równocześnie w tworzeniu wiązania halogenowego i wodorowego. Jako cząsteczki oddziałujące z CH_3X (1), (gdzie $X=Cl, Br$) autorzy wybrali kwas izocyjanowodorowy HNC (2) i kwas cyjanowodorowy HCN (3) aby wyeliminować tworzenie się dodatkowych oddziaływań w badanym układzie (Schemat 1).



Schemat 1. Schemat badanych układów modelowych
Scheme 1. Scheme of the investigated model systems

Wstępne badania pokazały jednak, że między cząsteczkami kwasów cyjanowych powstaje dodatkowe wiązanie pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN.

Optymalizacja geometrii badanych układów wykonana została z wykorzystaniem trzech wariantów metody MP2, różniących się czasem obliczeniowym, który rośnie w szeregu $RI-MP2 < MP2(FC) < MP2(full)$. Ponadto, dla każdego wariantu metody MP2 obliczenia prowadzone były z poprawką (CP) i bez poprawki na błąd superpozycji bazy (BSSE). Do obliczeń z poprawką CP na błąd superpozycji bazy użyto bazy aug-cc-pVTZ, a układ podzielony został na trzy fragmenty, odpowiadające monomerom 1, 2 i 3. Do wyznaczenia energii oddziaływania zastosowano

pojęcie wielociałowe. W metodzie tej całkowita energia oddziaływania w kompleksie definiowana jest jako suma:

$$E_{int} = E_{int}[2] + E_{int}[3] \quad (1.1)$$

gdzie pierwszy składnik oznacza dwuciałowy wkład addytywny a drugi – trójciałowy nieaddytywny wkład do energii oddziaływania. Wspomniane wkłady wyrażone są wzorami:

$$E_{int}^{SM}[2] = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 (E(i,j) - E(i) - E(j)) \quad (1.2)$$

$$E_{int}^{SM}[3] = E(1,2,3) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 E(i,j) + \sum_{i=1}^3 E(i) \quad (1.3)$$

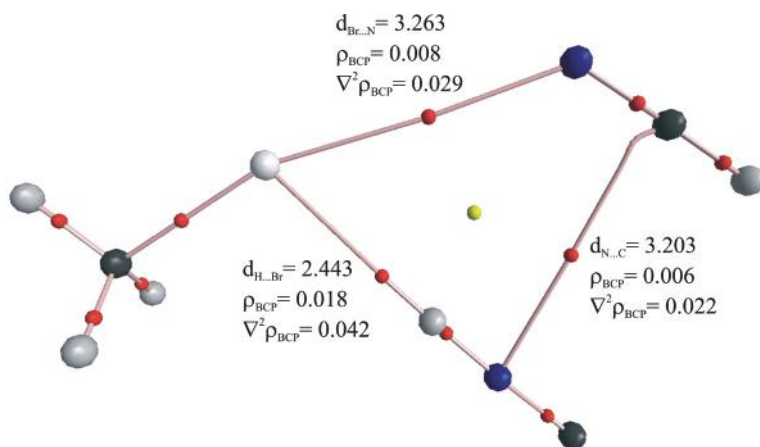
gdzie $E(1,2,3)$, $E(i,j)$, and $E(i)$ reprezentują odpowiednio energie trimeru, dimeru i monomeru. Dimery i monomery mają taką samą geometrię jak w trimerze. Podstawiając równania (1.2) i (1.3) do równania (1.1) otrzymujemy dobrze znany wzór (1.4), w którym energia oddziaływania obliczona jest jako różnica energii kompleksu i monomerów:

$$E_{int}^{SM} = E(1,2,3) - \sum_{i=1}^3 E(i) \quad (1.4)$$

Kompleksy wzmiankowane powyżej wykazują strukturę pierścieniową (Rys. 3, Monomery 2 i 3 oraz atomy C1, H4 i X5 z monomeru 1 leżą w jednej płaszczyźnie. Można by się spodziewać, że kąt pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym będzie bliski 90°, jednak dodatkowe oddziaływanie obecne pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN powoduje, że kąt ten ma wartości bliskie 60°. Odległość proton – atom fluorowca w mostku wodorowym jest znacznie krótsza od sumy promieni van der Waalsa (3,0 Å dla układu z Cl i 3,15 Å dla układu z Br) podczas gdy odległość atom fluorowca – atom azotu w mostku halogenowym jest tylko nieznacznie mniejsza (3,3 Å dla układu z Cl i 3,45 Å dla układu z Br). Ze strukturalnego punktu widzenia może to wskazywać na wzmocnienie wiązania wodorowego dzięki obecności wiązania halogenowego, co potwierdzają również wartości energii oddziaływania. Dla obu kompleksów całkowita energia oddziaływania jest bardzo podobna (bez względu na metodę) i wynosi ok. -8 kcal/mol. Dla każdej pary fragmentów w analizowanych trimerach oddziaływania są przyciągające. Interesujący jest fakt, że ze wszystkich trzech oddziałujących par fragmentów, najsłabsze jest oddziaływanie halogenowe. Wiązanie wodorowe dominuje nad pozostałymi, energia wiążąca tego oddziaływania wynosi od -4 do -4,5 kcal/mol odpowiednio dla układów z Br i Cl. Taki wynik wydaje się być inny w porównaniu z wcześniejszymi badaniami, w których wiązanie halogenowe miało moc porównywalną z mocą wiązania wodorowego [14, 15]. Różnice te wynikają jednak z faktu, że w tym przypadku atom fluorowca przyłączony jest do atomu węgla, a nie do innego atomu fluorowca. Ponadto, cząsteczka HCN jest słabszą zasadą Lewisa niż odpowiadające jej cząsteczki we wspomnianych

wcześniej badaniach. Porównując wpływ atomu fluorowca na zdolność tworzenia się różnych oddziaływań należy podkreślić, że cząsteczka CH_3Cl jest relatywnie bardziej efektywną zasadą Lewisa (lub mniej efektywnym kwasem Lewisa), gdyż atom chloru tworzy silniejsze wiązania wodorowe niż atom bromu. I odwrotnie, cząsteczka CH_3Br jest relatywnie słabszą zasadą Lewisa (lub bardziej efektywnym kwasem Lewisa), gdyż brom tworzy silniejsze wiązania halogenowe niż atom chloru. Jest to zgodne z ogólną wiedzą na temat wiązań wodorowych i halogenowych. Właściwości protonoakceptorowe atomu fluorowca wzrastają wraz ze zmniejszeniem się rozmiaru tego atomu. Najbardziej efektywnym akceptorem protonu w tej grupie jest atom fluoru. Zdolność tworzenia wiązania fluorowca rośnie ze wzrostem rozmiaru atomu fluorowca co jest związane z anizotropią rozkładu gęstości elektronowej atomu fluorowca.

Ujemne wartości trójciałowego nieaddytywnego wkładu do energii oddziaływania E_{int} [3] (zdefiniowanego równaniem 1.3) świadczą o wzajemnej kooperacji pomiędzy oddziałującymi fragmentami, co wpływa na stabilizację badanych kompleksów. Efekt ten jest niewielki, wynosi tylko ok. 1% całkowitej energii oddziaływania dla kompleksu z Cl oraz 2% dla kompleksu z Br. Niewiele większy efekt kooperatywny dla kompleksu z atomem bromu wynika z faktu, że anizotropia rozkładu gęstości elektronowej na atomie Br (brom jest większy, bardziej polaryzowany) jest efektywniejsza niż w przypadku atomu chloru.



Rysunek 3. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką CH_3Br pokazujący rozmieszczenie oddziałujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry strukturalne i gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

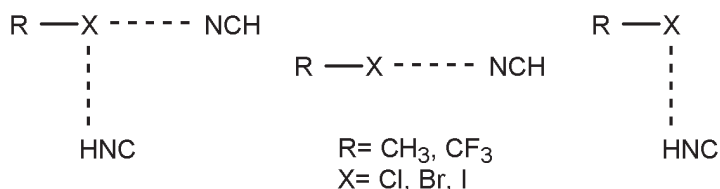
Figure 3. A molecular graph of CH_3Br complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic structural parameters and those of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

Analiza rozkładu gęstości elektronowej z wykorzystaniem kwantowej teorii „Atomów w cząsteczkach” (QTAIM) Richarda Badera wykazała, że parametry gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań (BCP) są raczej typowe [16],

dodatnie wartości laplasjanu są charakterystyczne dla oddziaływań zamkniętopowłokowych. Analiza potwierdziła, że dodatkowe oddziaływanie między cząsteczkami HNC i HCN istnieje, a, choć jego energia jest porównywalna z energią wiązania wodorowego i zdecydowanie przewyższa moc wiązania halogenowego, to wartości parametrów gęstości elektronowej i jej laplasjanu zmierzone w BCP wiązania między HNC i HCN są podobne do tych zmierzonych w BCP wiązania halogenowego. Może to świadczyć o elektrostatycznej naturze tego oddziaływania.

Analiza QTAIM wykazała również, że przeniesienie ładunku między fragmentami w dimerach jest mniejsze niż w trimerach, co potwierdza istnienie efektu kooperatywnego pomiędzy oddziałującymi fragmentami. Cząsteczka HNC zachowuje się zawsze jako kwas Lewisa, a cząsteczka HCN jak zasada Lewisa. Cząsteczki CH_3X wykazują podwójny charakter, jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Największe przeniesienie ładunku występuje między fragmentami połączonymi mostkiem wodorowym a praktycznie nie zachodzi pomiędzy monomerami HNC i HCN.

W celu wyeliminowania oddziaływania pomiędzy molekułami HNC i HCN wykonano ponownie obliczenia dla wcześniej opisanych układów, jednak z zablokowanym kątem 90° pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym [17]. W tych badaniach cząsteczki CH_3X i CF_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oddziaływały ponownie z HNC i HCN (Schemat 2).



Schemat 2. Schemat badanych układów modelowych, trimerów i dimerów
 Scheme 2. Scheme of the investigated model systems, trimers and dimers

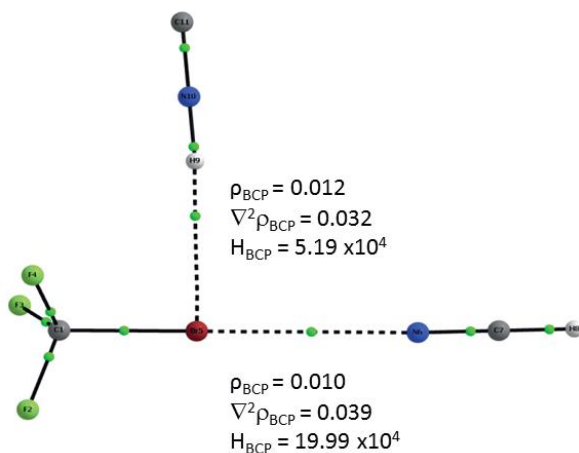
Po wymuszeniu geometrii podczas optymalizacji na poziomach $\omega\text{-B97XD/aug-cc-pVTZ}$ dla układów z chlorem i bromem oraz $\omega\text{-B97XD/Def2-TZVP}$ dla kompleksów z jodem, wiązanie halogenowe stało się bardziej liniowe i bardziej preferowane w kompleksie niż oddziaływanie między HNC i HCN. W pracy tej dokonano analizy zarówno dimerów jak i trimerów zawierających opisane wcześniej oddziaływania niekwalencyjne.

Rozpatrując dimery, stwierdzono, że w przypadku kompleksów zawierających CH_3X siła wiązań wodorowych maleje wraz ze wzrostem rozmiaru atomu fluorowca (najsilniejsze wiązanie wodorowe tworzy się w dimerach z CH_3Cl). Tego typu zależność nie jest oczywista w przypadku kompleksów z CF_3X , obecność atomów fluoru obniża zasadowość atomu fluorowca X na tyle efektywnie, że moc wiązania wodorowego w kompleksach z CF_3X jest mniejsza niż połowa mocy odpowiadających im wiązań w kompleksach z CH_3X . Przeciwny trend jest zauważalny dla kompleksów z

wiązaniem halogenowym. Atomy fluoru zwiększają kwasowość CF_3X , co zwiększa moc wiązań halogenowych (najsilniejsze wiązanie halogenowej występuje w układach z CF_3I).

Warto wspomnieć, że dla układów z najsilniejszymi wiązaniami wodorowymi (dla kompleksów z CH_3X) odległości w mostkach wodorowych są najkrótsze, ale układy te nie są liniowe. Jest to prawdopodobnie wynik słabych oddziaływań pomiędzy częściowymi momentami dipolowymi w kompleksach. Jednakże analiza QTAIM wykazała, że żadne dodatkowe ścieżki wiązań nie pojawiają się w badanych dimerach. Wartości parametrów QTAIM potwierdzają obserwacje wynikające z analizy parametrów energetycznych. Im wyższe energie oddziaływania tym wyższe wartości gęstości elektronowej w BCP. Dodatkowo wartości laplasjanu i całkowitej energii gęstości elektronowej wskazują na zamkniętopowłokowy charakter oddziaływań o średniej mocy.

W przypadku badanych trimerów, geometria układów jest bardzo podobna do opisaną we wcześniejszych artykułach. Cząsteczki HNC i HCN oraz atomy C1 i X5 leżą w jednej płaszczyźnie, a wymuszenie kąta 90° pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym spowodowało wyeliminowanie dodatkowego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN. Odległości $H \cdots X$ w mostku wodorowym są krótsze dla kompleksów z grupą metylową, a w przypadku kompleksów z grupą trifluorometylową najkrótsze są odległości $X \cdots N$ w mostku halogenowym, czego można było się spodziewać. Rysunek 4 przedstawia graf molekularny z rozmieszczeniem oddziałujących ze sobą fragmentów (monomerów).



Rysunek 4. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką CF_3Br pokazujący rozmieszczenie oddziałujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

Figure 4. A molecular graph of CF_3Br -complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic parameters of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

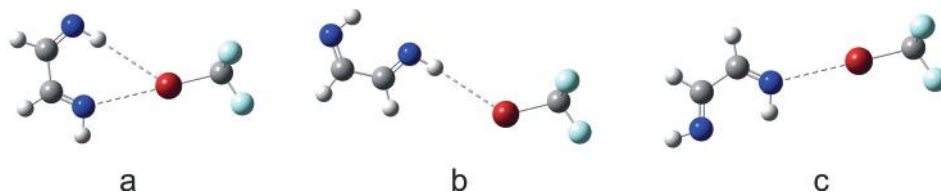
Widać, że nie ma ścieżki wiązania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN, co według teorii QTAİM oznacza brak wiązania chemicznego między nimi. Parametry gęstości elektronowej są raczej typowe, dodatnie wartości laplasjanu wskazują na oddziaływania zamkniętopowłokowe. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach analiza QTAİM przeniesienia ładunku wykazała, że cząsteczka HNC zachowuje się zawsze jak kwas Lewisa, a cząsteczka HCN jak zasada Lewisa. Cząsteczki CH_3X i CF_3X wykazują podwójny charakter jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Największe przeniesienie ładunku występuje między fragmentami połączonymi mostkiem wodorowym i nie zachodzi pomiędzy monomerami HNC i HCN, choć jednak oddziaływanie takie istnieje. Analizując energie oddziaływania zauważyć można, że całkowita energia oddziaływania dla kompleksów z CH_3X wynosi $-5,68$ dla CH_3Br i $-5,36$ kcal/mol CH_3Cl , a dla kompleksów z CF_3X jest równa ok. -4 kcal/mol. Wartości te są niższe niż stwierdzone we wcześniejszych badaniach (-8 kcal/mol) [13]. Wynika to z faktu, że badane układy nie znajdują się w swoich stanach równowagowych, gdyż jedno z oddziaływań zostało zablokowane. Podobnie jak wcześniej, zauważono że dla każdej pary fragmentów w analizowanych trimerach oddziaływania są przyciągające. W kompleksach zawierających cząsteczkę CH_3X wiązania wodorowe dominują nad oddziaływaniami halogenowymi. Wyłączając kompleksy z cząsteczkami CF_3Br i CF_3I , w badanych układach najsłabsze jest oddziaływanie halogenowe. Dla kompleksów z jodem wiązania halogenowe dominują nad wodorowymi. Porównując otrzymane wartości energii dla fragmentów z wiązaniem wodorowym i halogenowym w analizowanych trimerach z wynikami zgromadzonymi w poprzedniej pracy [13] zauważyć można, że są one podobne. Obecność wyciągającej elektrony grupy $-\text{CF}_3$, przyłączonej do atomu fluorowca, zwiększa moc oddziaływań halogenowych i zmniejsza moc wiązań wodorowych, co zostało już zauważone przy analizie parametrów strukturalnych. Energia oddziaływań wodorowych i halogenowych pomiędzy odpowiednimi fragmentami w badanych trimerach ma systematycznie niższe wartości niż energia badanych wcześniej dimerów. W obu przypadkach parametr energetyczny odpowiada oddziaływaniu pomiędzy dwiema cząsteczkami, jednak w przypadku trimerów mamy do czynienia z trzecią cząsteczką, której obecność wpływa na geometrię rozważanego dimeru.

Interesujący jest fakt, że pomimo iż teoria QTAİM nie wykazała istnienia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN, to odpowiadający temu oddziaływaniu dwuciałowy wkład w całkowitą energię oddziaływania jest ujemny i o znaczącej wartości w porównaniu z pozostałymi dwoma wkładami. Energia tego oddziaływania jest niższa od energii wiązań wodorowych, ale wyższa od energii wiązania halogenowego. Dla układów z atomem chloru energia ta jest nieco wyższa niż dla układów z bromem, co może być spowodowane mniejszą odległością między tymi fragmentami w badanych kompleksach.

Na uwagę zasługuje brak kooperatywności pomiędzy oddziaływaniami wodorowymi i halogenowymi w badanych układach. Wyjątkiem są kompleksy CF_3Br i CF_3I , dla których nieaddytywny trójciałowy wkład do energii oddziaływania przy-

muje wartości ujemne. W przypadku CF_3I wkład ten ma wartość ok. 5% całkowitej energii oddziaływania, można więc mówić o niewielkim efekcie kooperatywnym. Trudno też mówić o efekcie antykooperatywnym dla pozostałych układów, bo choć wkład nieaddytywny ma wartość dodatnią, to jednak bardzo niewielką.

Badając oddziaływania między dwoma fragmentami w układach trójciałowych, żadnego z nich nie można wykluczyć, bo wzajemnie na siebie wpływają. W tej samej pracy [17] przedstawiono model dwuciałowy, w którym występuje zarówno wiązanie wodorowe jak i halogenowe. Możliwe jest jednak wyeliminowanie jednego z oddziaływań i oszacowanie energii oddziaływania metodą supermolekularną. Pozwala to na stwierdzenie w sposób niebezpośredni czy zachodzi kooperacja między tymi oddziaływaniami.



Rysunek 5. Badane dimery z 1,4-diazabutadieniem
Figure 5. Investigated dimers with 1,4-diazabutadiene

Na Rysunku 5a przedstawiony jest w pełni zoptymalizowany kompleks stabilizowany przez wiązanie wodorowe i halogenowe, w którym cząsteczka CH_3X lub CF_3X (gdzie $\text{X}=\text{Cl}$, Br i I) oddziałuje z cząsteczką 1,4-diazabutadienu. Następnie model ten został przekształcony poprzez obrót odpowiednich fragmentów cząsteczki 1,4-diazabutadienu w dwa analogiczne układy, w których występuje tylko jedno z rozważanych oddziaływań (Rys. 5b i 5c).

Tabela 1. Energia oddziaływania [kcal/mol] obliczona na poziomie ω -B97XD/aug-cc-pVTZ dla kompleksów z chlorem i bromem oraz na poziomie ω -B97XD/Def2-TZVP dla kompleksów z jodem
Table 1. Interaction energy [kcal/mol] obtained at the ω -B97XD/aug-cc-pVTZ level for chlorine and bromine complexes and at ω -B97XD/Def2-TZVP level for iodine complexes

	CF_3Cl	CF_3Br	CF_3I	CH_3Br	CH_3I
$E_{\text{int}}^{H\text{-bond}}$	-0,10	-0,70	0,12	-1,43	-1,08
$E_{\text{int}}^{X\text{-bond}}$	-1,78	-3,07	-5,09	-0,72	-2,37
$E_{\text{int}}^{\#}$	0,28	1,05	0,57	0,60	0,70
E_{int}	-1,60	-2,72	-4,40	-1,55	-2,75

#- wkład nieaddytywny

W Tabeli 1 podano energię oddziaływania wodorowego (Rys. 5b), oddziaływania halogenowego (Rys. 5c) oraz energię oddziaływania w kompleksie (Rys. 5a). Zależność pomiędzy energią oddziaływania a wielkością atomu fluorowca bądź grupą CH_3 a CF_3 podstawianą przez atom fluorowca jest analogiczna do wcześniej przedyskutowanej. Najważniejszym parametrem tej analizy jest nieaddytywny

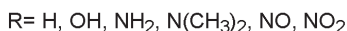
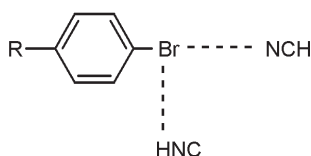
wkład w całkowitą energię, którego ujemna wartość świadczy o kooperatywności oddziaływań a dodatnia o antykooperatywności.

Parametr ten wyznaczony jest z równania:

$$E_{\text{int}}^{\#} = E_{\text{int}} - (E_{\text{int}}^{H\text{-bond}} + E_{\text{int}}^{X\text{-bond}}) \quad (1.5)$$

Zauważyć można, że parametr ten przyjmuje wartości dodatnie, co świadczy o efekcie antykooperatywnym.

W pracy [18] autorzy przedstawili wyniki obliczeń DFT dla układów, w których bromobenzen podstawiony w pozycji para (R=H, OH, NH₂, N(CH₃)₂, NO, NO₂) oddziaływał z cząsteczkami HNC i HCN (Schemat 3).



Schemat 3. Schemat badanych układów z pochodnymi bromobenzenu

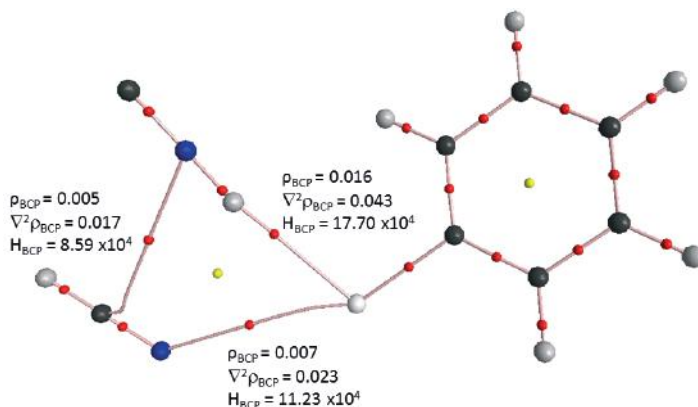
Scheme 3. Scheme of the investigated model systems with bromobenzene derivatives

Badania wstępne wykazały, że bromobenzen podstawiony w pozycji para grupami NO i NO₂ tworzy inne motywy oddziaływań niż spodziewane. W pracy tej analizowano nie tylko układy trójskładnikowe ale również dimery podstawionego bromobenzenu z cząsteczkami HCN, HNC i NH₃. Optymalizacja geometrii dimerów i trimerów prowadzona była na poziome ω -B97XD/6-311++G(d,p), z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy (CP). Do wyznaczenia energii oddziaływań wykorzystano metodę supermolekularną.

Analiza dimerów stabilizowanych wiązaniem wodorowym, układów bromobenzen i HNC, oraz stabilizowanych wiązaniem halogenowym, układów bromobenzen i HCN, wykazała że energia oddziaływań wodorowych jest zdecydowanie większa niż halogenowych. Energia oddziaływań wodorowych przyjmuje wartości od -2,6 do -4,4 kcal/mol, a w przypadku wiązań halogenowych od -0,4 do -1,6 kcal/mol. Układy z wiązaniem wodorowym są nie tylko mocniej związane, ale również bardziej czułe na efekt podstawnikowy. Wiązanie wodorowe jest dodatkowo stabilizowane obecnością podstawników elektronodonorowych i destabilizowane przez podstawniki elektroakceptorowe. Odwrotny efekt widoczny jest dla dimerów z wiązaniem halogenowym, w których silniejsze oddziaływania występują dla układów z podstawnikiem elektroakceptorowym przyłączonym do pierścienia bromobenzenu. Również parametry strukturalne zgodne są z tymi obserwacjami, np.: odległości H...Br są krótsze w mostku wodorowym dla układów z podstawnikami elektronodonorowymi przyłączonymi do pierścienia bromobenzenu, a w przypadku

wiązań halogenowych odległości $\text{Br}\cdots\text{N}$ dla układów z podstawnikami elektronoakceptorowymi przyłączonymi do pierścienia bromobenzenu. Te obserwacje łatwo było przewidzieć, wiadomo bowiem, że obecność podstawników elektronoakceptorowych zwiększa kwasowość Lewisa atomu bromu w bromobenzenu, a zmniejsza jego zasadowość. Efekt ten jest bardziej widoczny, gdy zastąpimy cząsteczkę HCN cząsteczką NH_3 , która jest mocniejszą zasadą Lewisa. Tworzy się silniejsze wiązanie halogenowe, z krótszą odległością w mostku halogenowym, a energie przyjmują wartości $-1,912$, $-1,987$ i $-3,098$ kcal/mol odpowiednio dla podstawników OH, H i NO_2 przyłączonych w pozycji para do pierścienia bromobenzenu.

Jak stwierdzono wcześniej, w przypadku kompleksów trójskładnikowych, w których pierścień podstawiony jest podstawnikami elektronoakceptorowymi – NO i NO_2 , otrzymano zupełnie inne niż spodziewane motywy wiązań wodorowych. Układy te stabilizowane są tylko wiązaniem wodorowym, dlatego pominiemy je w dalszej dyskusji. Pozostałe układy mają strukturę pierścieniową, z kątem H-Br-N bliskim 60° jak we wcześniejszych badaniach [13].



Rysunek 6. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ pokazujący rozmieszczenie oddziaływujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

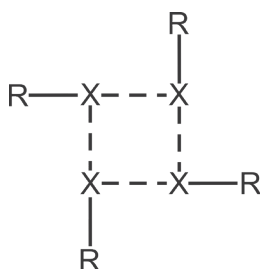
Figure 6. A molecular graph of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ – complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic parameters of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

Układy te stabilizowane są z wiązaniami wodorowym i halogenowym, pojawia się także dodatkowe oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN. Zgodnie z oczekiwaniami odległość $\text{H}\cdots\text{Br}$ w mostku wodorowym maleje wraz ze wzrostem właściwości elektrondonorowych podstawnika w pozycji para pierścienia bromobenzenu. Podstawniki te zwiększają zasadowość Lewisa grupy C-Br wzmacniając wiązanie wodorowe. Jednocześnie, kwasowość atomu bromu zmniejsza się, co prowadzi do wydłużenia odległości w mostku halogenowym i osłabienia wiązania halogenowego. Całkowita energia oddziaływania jest najniższa dla układu z niepodstawionym pierścieniem i wynosi $-6,87$ kcal/mol, dla układów z podstawianym pierścieniem wynosi ponad -7 kcal/mol. Wartości te, dla układów z aroma-

tycznym atomem węgla przyłączonym do atomu Br, są systematycznie niższe niż te stwierdzone dla układów z atomem węgla sp^3 badanych wcześniej [13] (-8 kcal/mol). Również w tych badaniach, wszystkie oddziaływania między parami cząsteczek w trimerze są przyciągające. Wiązania wodorowe dominują nad pozostałymi oddziaływaniami, a energia stabilizacji wynosi $-3,70$ do $-4,78$ kcal/mol w zależności od podstawnika w pierścieniu benzenowym. Wiązanie halogenowe jest najsłabszym wiązaniem spośród wszystkich (dla każdego układu poniżej -1 kcal/mol). Warto zauważyć, że energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN ma prawie stałą wartość (ok. $-2,8$ kcal/mol), co może świadczyć o tym, że efekt podstawnikowy nie wpływa na część układu, w której ma miejsce to oddziaływanie. Trójcząłowy nieaddytywny wkład do całkowitej energii oddziaływania dla wszystkich analizowanych kompleksów przyjmuje wartości dodatnie, co świadczy o antykooperatywnym efekcie pomiędzy oddziałującymi między sobą niekowalencyjnymi oddziaływaniami w badanych kompleksach.

Analiza QTAIM wykazała, że charakterystyka gęstości elektronowej jest typowa, dodatnie wartości laplasjanu świadczą o oddziaływaniach zamkniętopowłokowych. Patrząc na ścieżki wiązań utworzone pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN dla układów z niepodstawionym pierścieniem i z grupą OH jako podstawnikiem można rozważać to oddziaływanie raczej jako $N^{\delta-} \pi$ niż $N^{\delta-} C$, tak jak w pozostałych układach. Prawie równoległe położenie tych cząsteczek może również odpowiadać oddziaływaniu dipol-dipol, choć istnieją ścieżka wiązania oraz jego punkt krytyczny. Pomimo iż energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN jest zbliżona do wartości energii wiązań wodorowych, to parametry gęstości elektronowej i jej laplasjanu są bliższe tym otrzymanym dla wiązań halogenowych. Analiza przeniesienia ładunków, bazująca na schemacie podziału przestrzeni QTAIM, wykazała, że cząsteczka HNC zawsze zachowuje się jak kwas Lewisa, cząsteczka HCN jest zasadą Lewisa natomiast cząsteczka bromobenzenu wykazuje podwójny charakter jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Przeniesienie ładunku w dimerach z wiązaniem wodorowym jest nieznaczące, a z halogenowym jeszcze mniejsze. Obecność podstawników w pierścieniu wpływa na wiązanie wodorowe zwiększając przeniesienie ładunku wraz ze zwiększeniem własności elektrono-donorowych podstawnika. Znikome jest także przeniesienie ładunku między cząsteczkami HNC i HCN choć energia tego oddziaływania jest stosunkowo duża.

Szczególną klasę wiązań halogenowych stanowią te, w których atomy halogenu pełnią jednocześnie rolę donora i akceptora gęstości elektronowej. Przykładem tego typu oddziaływań halogen-halogen jest motyw strukturalny obecny w kryształach oksymu *anti- α* -bromoacetofenonu [19] przedstawiony na Schemacie 4.



Schemat 4. Motyw strukturalny obecny w kryształach oksymu *anti-α* bromoacetofenonu, (X oznacza atom halogenu, R – podstawnik)

Scheme 4. The pattern of halogen-halogen interactions in the crystal structure of *anti-α* bromoacetophenone oxime (X denotes the halogen atom, R – the substituent)

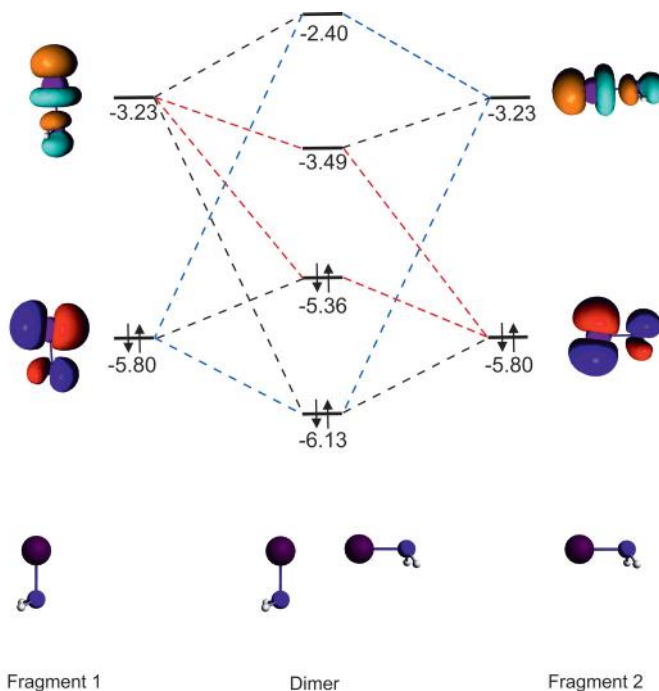
Motyw strukturalny przedstawiony na Schemacie 4 stał się punktem wyjścia dla badań natury oddziaływań halogen-halogen. Badania te przeprowadzono z wykorzystaniem metod chemii obliczeniowej. Układem modelowym był pierwotnie tetramer bromometanu [20], dla którego dokonano dekompozycji energii zgodnie z założeniami metody supermolekularnej, opierającej się na podziale energii oddziaływania w tetramerze na wkłady dwu-, trój- i czterociałowe. To podejście pozwoliło na stwierdzenie, że w przypadku układu modelowego efekty wielociałowe, tj. trój- i czterociałowe mają niewielki wkład w stabilizację tetrameru (na poziomach MP2/aug-cc-pVXZ, gdzie X = T, Q, 5 oraz ω -B97XD/aug-cc-pVTZ). Całkowita energia oddziaływania w tetramerze bromometanu jest stosunkowo niewielka i wynosi 6–7 kcal/mol (w zależności od poziomu obliczeń).

Wkłady nieaddytywne do energii oddziaływania w tetramerze bromometanu okazały się niewielkie (podobnie jak w przypadku tetrameru bromotrifluorometanu) [21], dlatego też zdecydowano się na wybór innych układów modelowych – tetramerów chloro-, bromo- oraz jodoaminy także zawierających motyw strukturalny przedstawiony na Schemacie 4. Energie oddziaływania w tetramerach halogenowych pochodnych amin wynoszą odpowiednio: –9,2, –13,3 i –22,4 kcal/mol (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P). Wkłady nieaddytywne okazały się być stabilizujące w przypadku tetramerów bromo- oraz jodoaminy i wyniosły odpowiednio –2,5 oraz –4,3 kcal/mol. Wartości liczbowe na poziomie obliczeniowym ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P dla wszystkich rozpatrywanych układów modelowych zebrano w Tabeli 2.

Tabela 2. Odległość halogen-halogen [$d(X\cdots X)$, Å], energia [kcal/mol]: oddziaływania (ΔE_{int}), oddziaływań dwuciałowych (ΔE_{sum}), wkładów nieaddytywnych (ΔE_{syn}) dla rozpatrywanych układów modelowych (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P)

Table 2. Halogen-halogen distance [$d(X\cdots X)$, Å], energy [kcal/mol] of: two-body terms (ΔE_{sum}), non-additive terms (ΔE_{syn}) for the investigated model systems (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P)

Układ	$d(X\cdots X)$	ΔE_{int}	ΔE_{sum}	ΔE_{syn}
$(\text{H}_3\text{C}-\text{Br})_4$	3,561	-8,13	-7,66	-0,47
$(\text{F}_3\text{C}-\text{Br})_4$	3,519	-8,85	-8,28	-0,57
$(\text{H}_3\text{C}-\text{I})_4$	3,768	-12,69	-11,98	-0,71
$(\text{F}_3\text{C}-\text{I})_4$	3,668	-14,75	-12,92	-1,83
$(\text{H}_2\text{N}-\text{Cl})_4$	3,232	-9,19	-9,34	0,15
$(\text{H}_2\text{N}-\text{Br})_4$	3,220	-13,27	-10,88	-2,51
$(\text{H}_2\text{N}-\text{I})_4$	3,424	-22,42	-18,68	-4,26



Schemat 5. Diagram orbitalowy dla dimeru jodoaminy (energie orbitali podano w eV, wiązanie σ -donorowe oznaczono kolorem niebieskim, zaś wiązanie wsteczne π – kolorem czerwonym)

Scheme 5. Orbital diagram of iodoamine complex. Interaction energies in eV. The σ -donating and π -back bonding marked in blue and red, respectively

Dla dwóch układów, w których efekt kooperatywny jest znaczący dokonano dekompozycji energii według schematu EDA (ang. *energy decomposition analysis*), opartego na modelu orbitali molekularnych Kohna-Shama, który energię oddziaływania dzieli na następujące wkłady: oddziaływania elektrostatyczne, odpychanie Pauliego, donorowo-akceptorowe oddziaływania orbitalowe oraz oddziaływania

dyspersyjne [22–25]. Zastosowanie powyższego schematu dekompozycji energii pozwoliło na stwierdzenie, że kooperatywność oddziaływań halogen-halogen w badanych tetramerach wynika przede wszystkim z donorowo-akceptorowych oddziaływań orbitalowych oraz (w mniejszym stopniu) z oddziaływań elektrostatycznych [21]. Analiza orbitali molekularnych dimerów bromo- i jodoaminy (o geometrii jak w tetramerze) wykazała, że w przypadku oddziaływań halogen-halogen mamy do czynienia nie tylko z przeniesieniem ładunku z orbitalu wolnej pary na atomie halogenu na orbital σ^* wiązania N–X drugiego monomeru, ale też ze znacznie słabszym od wcześniej wymienionego wiązaniem wstecznym π (diagram orbitalowy dla dimeru jodoaminy przedstawiony został na Schemacie 5).

Jest to pierwszy opisany przypadek wiązania wstecznego dla wiązań halogenowych. Obecność efektu kooperatywnego w badanych układach wyjaśniono rozpatrując stopniowe tworzenie tetramerów bromo- i jodoaminy. Uzyskane wyniki dowodzą, że dodawanie kolejnych monomerów do układu powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami σ -donorowym i σ -akceptorowym, co sprawia, że łatwiej oddziałują one z orbitalami kolejnego dodawanego monomeru [26].

PODSUMOWANIE

W pracy przedyskutowano kilka przypadków kompleksów stabilizowanych różnymi typami oddziaływań słabych. Dyskusję przeprowadzono w kontekście ewentualnego występowania zjawiska kooperatywności tych wiązań w przypadku, gdy atom fluorowca pełni dwojaką funkcję donora i akceptora ładunku elektronowego. Do wyznaczania energii badanych oddziaływań oraz jej składowych zastosowano podejście wielociałowe. Podejście to daje możliwość odseparowania w sposób jawny wkładu addytywnego i nieaddytywnego do sumarycznej energii oddziaływania. Gdy ma to zastosowanie, wkład nieaddytywny można rozbić na odpowiednie składowe n -ciałowe (dla $n > 4$ cząsteczek w kompleksie).

Jak pokazano, efekty kooperatywne, poza nielicznymi przypadkami, były niewielkie. Pewien wyjątek stanowiły przypadki, w których atomem chlorowca uczestniczącym w badanych oddziaływaniach był atom jodu. Taki stan rzeczy może być związany zwiększoną zdolnością tego atomu do tworzenia wiązań halogenowych, czego bezpośrednią przyczyną jest jego większa polaryzowalność. Warto wspomnieć, że dla modelu tetrameru chlorowych pochodnych aminy stwierdzono po raz pierwszy dla wiązania halogenowego wystąpienie efektu wiązania wstecznego typu π .

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J. Swift, *Podróże Guliwera*, (tłum. Cecylia Niewiadomska), Wydawnictwo Skrzat, Kraków 2013.
- [2] S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7523.
- [3] S.S. Xantheas, *Chem. Phys.*, 2000, **258**, 225.
- [4] S.S. Xantheas, E. Apra, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 823 (i prace tam cytowane).
- [5] D. Hankins, J.W. Moskowitz, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 4544.
- [6] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8821.
- [7] G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, New York 2009.
- [8] G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711.
- [9] M. Palusiak, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, **945**, 89 (i prace tam cytowane).
- [10] K.E. Riley, J.S. Murray, J. Fanfrlík, J. Rezáč, R.J. Solá, M.C. Concha, F.M. Ramos, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 4651 (i prace tam cytowane).
- [11] B. Bankiewicz, M. Palusiak, *Struct. Chem.*, 2013, **24**, 1297.
- [12] A.C. McDowell *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 44312.
- [13] M. Domagała, P. Matczak, M. Palusiak, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, **998**, 26 (i prace tam cytowane).
- [14] A.C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7736.
- [15] P.-P. Zhou, W.-Y. Qiu, S. Liub, N.-Z. Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7408.
- [16] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem.*, 2012, **116**, 1838.
- [17] M. Domagała, A. Lutyńska, M. Palusiak, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, e25348.
- [18] M. Domagała, M. Palusiak, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, **1027**, 173.
- [19] J.B. Wetherington, J.W. Moncrief, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1973, **29**, 1520.
- [20] J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chemical Physics Letters*, 2013, **583**, 8.
- [21] J. Dominikowska, F. M. Bickelhaupt, M. Palusiak, C. Fonseca Guerra, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 474.
- [22] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1558.
- [23] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1755.
- [24] M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 43.
- [25] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. **15** (red.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 listopada 2018 r.

CHARAKTERYSTYKA MOCY POSZCZEGÓLNYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH W PARACH ZASAD DNA

CHARACTERIZING STRENGTH OF INDIVIDUAL HYDROGEN BONDS IN DNA BASE-PAIRS

**Halina Szatyłowicz^{1*}, Nina Sadlej-Sosnowska²,
Aneta Jezierska³**

¹ Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

*e-mail: halina@ch.pw.edu.pl

² Narodowy Instytut Leków

ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa

³ Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Energia wiązań międzycząsteczkowych wodorowych
2. Jak wyznaczyć energię poszczególnych wiązań wodorowych?
 - 2.1 Metoda rotacji (2003)
 - 2.2 Metoda stałych podatności (2004)
 - 2.3 Zastosowanie równania EML (2006)
 - 2.4 Metoda zastępowania atomów (2007)
 - 2.5 Wyznaczanie energii wiązania wodorowego na podstawie gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania $E_{H\cdots Y}$ vs. ρ_{BCP} (2009)
 - 2.6 Wykorzystanie metody NBO (2010)
 - 2.7 Oszacowanie mocy wiązań wodorowych z zależności E_{NBO} względem parametrów AIM w punkcie krytycznym wiązania (2015)
 - 2.8 Zastosowanie współrzędnych oddziaływania (2017)
3. Porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Halina Szatyłowicz, prof. PW, ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (1980 r.), z którym związała swoją dotychczasową działalność zawodową i naukową. Doktorat obroniła w 1992 r., promotorem był Prof. dr hab. Henryk Buchowski, zaś stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych uzyskała w 2009 r. Obecnie jest profesorem nadzwyczajnym w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego PW. Od 2016 r. jest przewodniczącą Sekcji Fizykochemii Związków Organicznych.

Zainteresowania naukowe: zagadnienia związane z fizyczną chemią organiczną, najogólniej można je opisać jako poszukiwanie i próby wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą związku a jego reaktywnością.



 <https://orcid.org/0000-0002-7034-6985>

Dr hab. Nina Sadlej-Sosnowska, ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Doktorat obroniła w 1971 r. w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, promotorem był prof. dr Zbigniew Grabowski. Stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych uzyskała w 1998 r. Od 1984 r. pracuje w Narodowym Instytucie Leków. Jej obecne zainteresowania naukowe polegają głównie na zastosowaniu metod obliczeniowych do wyznaczania właściwości elektronowych cząsteczek organicznych.



 <https://orcid.org/0000-0003-3486-6948>

Dr Aneta Jezierska, ukończyła studia magisterskie i doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, z którym związała swoją pracę dydaktyczną i naukową. W latach 2006–2008 przebywała na stażach naukowych, gdzie pogłębiała wiedzę w dziedzinie modelowania makroukładów o znaczeniu biologicznym, a także zastosowaniu metod sztucznej inteligencji w badaniach zależności pomiędzy strukturą związku a jego aktywnością biologiczną. Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół badań nad małymi układami, jak i makroukładami (w szczególności białkami).



 <https://orcid.org/0000-0001-6601-9124>

ABSTRACT

The main idea of the current review is to present methods useful to characterize the strength of individual hydrogen bonds in nucleic acids base-pairs. In the paper, the Authors discuss the energy definition of intermolecular interactions taking into account the presence of one intermolecular hydrogen bond (HB) as well as the situation when several intermolecular interactions (namely intermolecular hydrogen bonds) are present. In the Section 2 of the review a general overview of methods developed to estimate the strength of the individual intermolecular hydrogen bond in DNA/RNA base-pairs is presented. Thus, the reader can find detailed information on the methods used so far: the rotational method (2003), compliance constants method (2004), the EML equation application (2006), the atom replacement method (2007), the estimation of hydrogen bond energy on the basis of electron density (calculated by using the AIM theory) at BCP values (2009), the application of NBO method (2010), the comparison of HB strength based on the last two approaches (2015) and the application of coordinates interaction approach (2017). It should be emphasized, that these methods allow to estimate the strength of intermolecular interactions both in the model base-pairs and in other systems with several intermolecular hydrogen bonds. The discussion of the presented methods is supported by Tables 1-10, containing numerical values characteristics of the strength of the particular HB, and Figures 1–2. The section 3 contains a critical comparison of results based on the presented methods. Concluding remarks are given in the last Section.

Keywords: hydrogen bond, Watson-Crick base pairs, NBO, AIM

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, pary zasad Watsona-Cricka, NBO, AIM

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

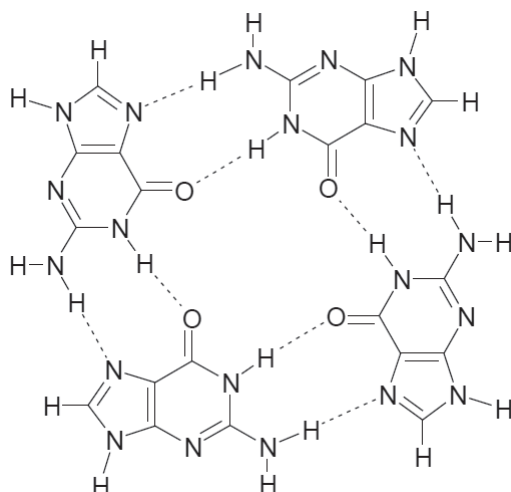
AIM	- metoda atomy w cząsteczce (ang. <i>Atoms in Molecules</i>)
B3LYP	- trójparametrowy funkcjonal hybrydowy zaproponowany przez Becke z członem korelacyjnym Lee-Yang-Parra (ang. <i>Becke-style 3-parameter density functional method using the Lee-Yang-Parr correlation functional</i>)
BCP	- punkt krytyczny wiązania (ang. <i>bond critical point</i>)
BSSE	- błąd superpozycji bazy (ang. <i>basis set superposition error</i>)
DFT	- teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>density functional theory</i>)
DNA	- kwas deoksyrybonukleinowy (ang. <i>deoxyribonucleic acid</i>)
IC	- współrzędna oddziaływania (ang. <i>interaction coordinates</i>)
MP2	- metoda rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera-Plesseta (ang. <i>second-order Møller-Plesset perturbation method</i>)
NBO	- koncepcja naturalnych orbitali wiązań (ang. <i>natural bond orbital method</i>)
RNA	- kwas rybonukleinowy (ang. <i>ribonucleic acid</i>)

WPROWADZENIE

Wiązanie wodorowe to rodzaj oddziaływania pomiędzy atomem wodoru, połączonym wiązaniem kowalencyjnym z innym atomem (nazywanym donorem protonu, D-H), i parą elektronową atomu akceptora (Y) lub elektronami π występującymi w nienasyconych związkach organicznych. Schematycznie zapisywane jest jako D-H...Y. Szczegóły dotyczące zarówno zjawisk, w których jest ono obserwowane, jak i samego terminu „wiązanie wodorowe”, jego definicje oraz najczęściej wykorzystywane metody badawcze, wraz z odnośnikami literaturowymi, można znaleźć w artykule przeglądowym opublikowanym w 2011 r. w *Wiadomościach Chemicznych* [1].

Rola wiązania wodorowego w tworzeniu nowych, specyficznych form materii jest przedmiotem zainteresowania nie tylko współczesnej chemii fizycznej i teoretycznej [2–4], ale również dziedzin pokrewnych, takich jak biochemia [5–7], biofizyka [8–10], nauka o materiałach [11–14] i innych. Produkty połączeń poprzez wiązanie wodorowe najczęściej nazywane są asocjatami, kompleksami, adduktami, koniugatami, dimerami, etc. Zasadniczo rozróżnia się dwa typy wiązań wodorowych: (i) międzycząsteczkowe i (ii) wewnątrzcząsteczkowe. W pierwszym przypadku w wiązaniu uczestniczą co najmniej dwa niezależne indywidua chemiczne, natomiast w drugim – tylko jedna cząsteczka, która posiada zarówno donora jak i akceptora protonu. Należy pokreślić, że termin „wiązanie wodorowe” obejmuje grupę oddziaływań, których natura chemiczna może być bardzo różna, w konsekwencji poszczególne wiązania wodorowe mogą się znacznie różnić energią.

W dyskusji o mocy wiązania wodorowego należy również wyróżnić dwa aspekty: (i) wpływ wiązania wodorowego na właściwości fizykochemiczne oddziaływujących cząsteczek, czyli donora i akceptora protonów, oraz (ii) efekt wzmocnienia/osłabienia międzycząsteczkowego oddziaływania spowodowany liczbą współistniejących wiązań wodorowych. Ostatni przypadek można porównać do typowego zachowania w grupie ludzkiej. Pojedyncze wzajemne relacje mogą być słabe, łatwe do złamania, czasem trudne do wykrycia, ale działając razem mogą stać się znacznie silniejsze – wspierają się, czyli współpracują. Z punktu widzenia chemii medycznej i supramolekularnej, najważniejszym przykładem kooperatywności wydaje się być tetramer guaniny (G-kwadrupeks, G4), schematycznie przedstawiony na Rysunku 1. Wyniki obliczeń DFT średnich wartości energii wiązania wodorowego [15], przedstawione w Tablicy 1, potwierdzają silną preferencję guaniny do tworzenia kwartetów. Wzmocnienie wiązań wodorowych w sieci G4 w stosunku do tych w izolowanym dimerze wynika z efektu kooperacji. Wzajemne oddziaływania poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe mogą również powodować osłabienie ich mocy. Efekt ten, zwany „antykooperatywnością”, został udokumentowany w niewielu przypadkach [16].



Rysunek 1. Tetramer guaniny (G4). Liniami przerywanymi zaznaczono międzycząsteczkowe wiązania wodorowe

Figure 1. Guanine tetramer (G4). Dotted lines indicate the presence of intermolecular hydrogen bonds

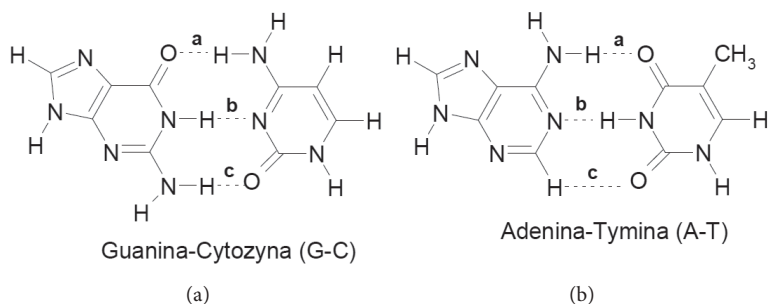
Tabela 1. Średnie wartości energii wiązania wodorowego w kompleksach guaniny, wzięte z Ref. [15]

Table 1. Energy mean values of the hydrogen bond in guanine complexes, taken from the Ref. [15]

Kompleksy guaniny	Średnia E_{ww} / kcal/mol
Guanina, dimer	5,1
Guanina, trimer	7,1
Guanina, tetramer	9,7

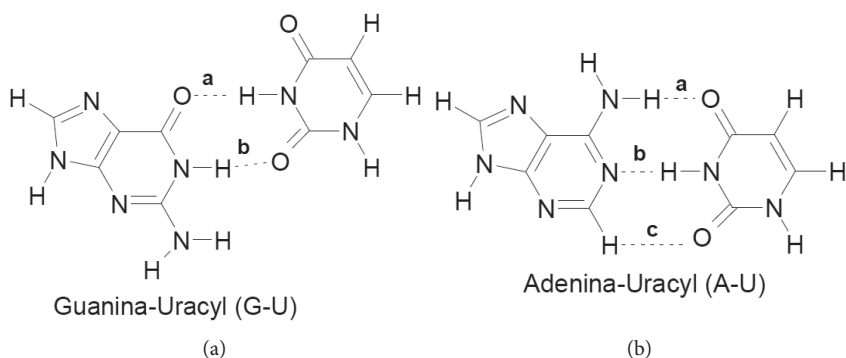
Zagadnienie wiązań wodorowych, w których uczestniczą cząsteczki zasad nukleinowych [17], było przedmiotem intensywnych badań. Są to głównie badania dotyczące stanów równowagowych, które realizowano w eksperymencie tradycyjnym i/lub obliczeniowym. W pierwszym przypadku wyznaczano dane kalorymetryczne [18]. Często są to pomiary spektroskopowe układów, w których takie wiązania występują, i na podstawie uzyskanych wyników wnioskuje się o energii oddziaływań [19, 20]. Postęp w metodach obliczeniowych powoduje, że bardzo często spotyka się prace, w których wykonuje się obliczenia prowadzące do wyznaczenia energii wiązań wodorowych [15, 21, 22]. Wyjątkowo bogatym źródłem informacji jest The Benchmark Energy & Geometry Database (BEGDB) [23], opracowana przez grupę prof. Hobzy [24]. Baza ta zawiera wyniki bardzo dokładnych obliczeń kwantowo-mechanicznych różnorodnych układów z wiązaniami wodorowymi, zarówno układów równowagowych, jak i symulowanych.

Najważniejszymi układami zawierającymi wiele wiązań wodorowych są pary zasad DNA i RNA, przedstawione na Schematach 1 i 2. Wyznaczenie (oszacowanie) energii pojedynczych oddziaływań w takich układach jest niezwykle istotne i właśnie one najczęściej były obiektami dotychczasowych badań.



Schemat 1. Pary zasad kwasów nukleinowych: (a) guanina-cytozyna (G-C), (b) adenina-tymina (A-T)

Scheme 1. H-bonded complexes of nucleic acid pairs: (a) guanine-cytosine (G-C), (b) adenine-thymine (A-T)



Schemat 2. Pary zasad kwasów nukleinowych: (a) guanina-uracyl (G-U), (b) adenina-uracyl (A-U)

Scheme 2. H-bonded complexes of nucleic acid pairs: (a) guanine-uracil (G-U), (b) adenine-uracil (A-U)

1. ENERGIA MIĘDZYCZĄSTECzkOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH

Energię wiązania wodorowego powstałego w reakcji



gdzie D-H jest donorem a Y akceptorem protonu, można wyrazić jako różnicę energii stabilizacji (energia produktu minus energie substratów reakcji) oraz wkładu od innych oddziaływań, poza oddziaływaniami wewnątrz ugrupowania D...H-Y.

W układach z kilkoma wiązaniami wodorowymi, każdy ze składników może być równocześnie donorem i akceptorem protonu, przykładem są pary G-C i A-T (Schemat 1), czyli równanie (1) należy zapisać następująco:



Termodynamiczna energia stabilizacji przedstawia, w tym przypadku, sumę mocy wszystkich międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz wszystkich innych (peryferyjnych) oddziaływań. Te ostatnie nazywane są na ogół „energją kooperacji”.

Całkowita energia reakcji (2), z uwzględnieniem błędu superpozycji bazy²⁵ (BSSE) jest wyrażona równaniem:

$$\Delta E = E_{D...Y}(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) - E_D(\text{baza}_D; \text{opt}_D) - E_Y(\text{baza}_Y; \text{opt}_Y) + \text{BSSE} \quad (3)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \text{BSSE} = & E_D(\text{baza}_D; \text{opt}_{D...Y}) - E_D(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) + \\ & + E_Y(\text{baza}_Y; \text{opt}_{D...Y}) - E_Y(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie: $E_D(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y})$ oznacza energię cząsteczki D, E_D , obliczoną dla jej geometrii takiej jak w kompleksie, $\text{opt}_{D...Y}$ i w bazie kompleksu, $\text{baza}_{D...Y}$. Pozostałe oznaczenia należy rozumieć analogicznie.

Jeżeli układ z wiązaniem wodorowym jest stabilny, otrzymana wartość energii oddziaływań jest ujemna. Bardzo często w literaturze podawana jest jej wartość bezwzględna, co fizycznie odpowiada efektowi energetycznemu reakcji przeciwnej, czyli dysocjacji kompleksu [produktu reakcji (2)].

Utworzenie połączenia D...Y można podzielić na dwa umowne procesy: (i) deformację i (ii) oddziaływanie. Deformacja to zmiana geometrii D i Y spowodowana ich uczestnictwem w kompleksie, czyli przejście od ich struktury molekularnej przy braku oddziaływań (czyli D i Y są nieskończenie daleko od siebie) do struktury jaką przyjmują w kompleksie. Energia deformacji, ΔE_{def} jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{def}} = & E_D(\text{baza}_D; \text{opt}_{D...Y}) - E_D(\text{baza}_D; \text{opt}_D) + E_D(\text{baza}_Y; \text{opt}_{D...Y}) - \\ & - E_D(\text{baza}_Y; \text{opt}_Y) \end{aligned} \quad (5)$$

Jej wartość jest zawsze dodatnia, ponieważ zmiana geometrii, w odniesieniu do struktury optymalnej – czyli o energii najniższej – jest zawsze wymuszona. W literaturze można spotkać inną nazwę energii deformacji – energia przygotowania do oddziaływań [26].

Drugi proces, zgodnie z metodą supramolekularną [27], jest „czystym” oddziaływaniem. Zysk energetyczny spowodowany jest zmianą rozkładu gęstości elektroновой produktu i substratów reakcji (2), przy czym te ostatnie mają już geometrię taką jak w kompleksie, $\text{opt}_{D...Y}$. Energię oddziaływania (interakcji), ΔE_{int} , przedstawia poniższe wyrażenie:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{D...Y}(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) - E_D(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) - E_Y(\text{baza}_{D...Y}; \text{opt}_{D...Y}) \quad (6)$$

Suma energii obu procesów jest równoważna równaniu (3) i jest dostępna bezpośrednio z wyników doświadczeń. Nie można jednak doświadczalnie wyznaczyć jej poszczególnych składowych. Energia wiązania wodorowego i energia oddziaływania często są używane w literaturze jako synonimy, a nie zawsze treść pracy umożliwia stwierdzenie dokładnego sensu użytego określenia. Dodatkowo, w notacji energii wiązań wodorowych pomijany jest symbol Δ (w dalszej części tej pracy również), czyli E , E_{def} i E_{int} oznaczają odpowiednio energię wiązania wodorowego, energię deformacji i energię oddziaływania. W celu porównania rzędu wielkości tych energii, w Tabeli 7 zamieszczono obliczone wartości w przypadku par G-C i A-T.

Należy podkreślić, że bezpośrednie zastosowanie powyższych relacji do wyznaczenia energii pojedynczego wiązania wodorowego nie jest banalne, jeżeli w badanym układzie występuje ich kilka.

2. JAK WYZNACZYĆ ENERGIĘ POSZCZEGÓLNYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH?

Poniżej przedstawiono metody, które na przestrzeni ostatnich lat zostały zaproponowane do charakterystyki mocy poszczególnych wiązań wodorowych w układach zawierających więcej niż jedno międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe. Poszczególne metody omówiono chronologicznie, zgodnie z rokiem ukazania się publikacji. Ponieważ w każdym przypadku obiektami badań były głównie pary zasad kwasów nukleinowych, zatem w tabelach zaprezentowano uzyskane przez autorów wyniki charakteryzujące indywidualne wiązania wodorowe w parach zasad Watsona-Cricka.

2.1. METODA ROTACJI (2003)

Pierwszą próbą wyznaczenia energii indywidualnych międzycząsteczkowych oddziaływań w parach G-C i A-T jest metoda rotacji [28]. W tej metodzie energię poszczególnego wiązania wodorowego oblicza się z wykorzystaniem struktur modelowych, w których zachowane jest tylko to jedno wiązanie. Osiąga się to obrotem jednej z zasad wokół osi przechodzącej przez to jedno wiązanie w taki sposób, by była ona prostopadła do drugiej zasady. Różnica sumy energii poszczególnych wiązań i energii podstawowej struktury traktowana jest jako suma kooperacji wiązań.

Uzyskane wyniki obliczeń, przeprowadzonych na dwóch poziomach obliczeniowych: MP2 i DFT (funkcjonał B3LYP) oraz bazy funkcyjnej D95**, przedstawiono w Tabeli 2. Należy podkreślić, że obliczenia wykonano przy założeniu płaskich cząsteczek zasad kwasów nukleinowych. Ujemna wartość efektu kooperacji wskazuje na wzmocnienie wiązań wodorowych w badanych parach.

Tabela 2. Charakterystyka wiązań wodorowych w parach G-C i A-T według Ref. [28]
 Table 2. Characteristics of hydrogen bonds in G-C and A-T pairs according to the Ref. [28]

Energia (w kcal/mol)	MP2/D95**		B3LYP/D95**	
		uwzględniono BSSE		uwzględniono BSSE
G-C				
E_{int}	-31,60	-24,50	-29,33	-26,65
E_a	-6,56	-3,55	-5,39	-4,22
E_b	-12,53	-7,92	-8,78	-7,24
E_c	-13,04	-9,98	-12,45	-10,87
E kooperacji	0,53	-3,05	-2,70	-4,32
A-T				
E_{int}	-17,58	-11,69	-14,70	-12,56
E_a	-8,78	-4,68	-5,90	-4,59
E_b	-5,98	-3,38	-4,79	-3,85
E_c	-2,29	-0,06	-1,01	-0,16
E kooperacji	-0,53	-3,57	-3,00	-3,95

2.2. METODA STAŁYCH PODATNOŚCI (2004)

Stałe podatności (ang. *compliance constants*) są miarą przesunięcia współrzędnej wewnętrznej (np. długości wiązania) wskutek działania na nią siły jednostkowej. Stałe te są diagonalnymi elementami macierzy odwrotnej do macierzy stałych siłowych dla danej struktury.

Grunnenberg [29] wyznaczył stałe podatności poszczególnych wiązań wodorowych w parach G-C i A-T. Obliczenia przeprowadził na kilku poziomach teorii DFT (funkcjonał B3LYP) i MP2, wykorzystując różne bazy funkcyjne oraz zakładając płaskość układu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 3. Wzrost wartości stałej podatności oznacza osłabienie oddziaływań.

Tabela 3. Stałe podatności wiązań wodorowych (w Å/mdyn) w parach G-C i A-T według Ref. [29]
 Table 3. Compliance constants for hydrogen bonds (in Å/mdyn) in G-C and A-T pairs according to the Ref. [29]

	B3LYP /6-31G(d)	B3LYP /6-311++G(d,p)	B3LYP /6-311++G(d,p)*	MP2 /6-31G(d,p)*
G-C				
a	3,247	3,676	3,872	3,232
b	1,977	2,200	2,284	1,974
c	3,856	4,409	4,616	3,676
A-T				
a	5,292	5,940	6,344	5,925
b	3,307	4,145	4,502	3,242
c	16,974	20,891	23,131	15,885

*Optymalizacje geometrii z uwzględnieniem błędu superpozycji bazy (BSSE).

2.3. ZASTOSOWANIE RÓWNANIA EML (2006)

Nazwa równania jest akronimem utworzonym z pierwszych liter nazwisk autorów pracy (Espinosa, Molins, Lecomte) zatytułowanej: „Hydrogen Bond Strengths – revealed by topological analysis of experimentally observed electron densities” [30]. Do analizy międzycząsteczkowych wiązań wodorowych H...O w 83 kompleksach typu D-H...O (D = C, N, O), których struktura była wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej, wykorzystano teorię atomów w cząsteczce (*Atoms in Molecules*, AIM) [31, 32]. Korelowano gęstości energii potencjalnej (V) i energii kinetycznej (G) w punktach krytycznych wiązań (BCP) wodorowych H...O z długościami tych wiązań. Stwierdzono wykładniczy charakter zależności wartości G i V od odległości H...O. Pokazano, że energie dysocjacji wiązań wodorowych można obliczyć jako równe połowie V w punkcie krytycznym wiązania wodorowego.

Powyzsza zależność została wykorzystana przez Mattę i in. [33] w badaniach międzycząsteczkowych oddziaływań obserwowanych we fragmentach DNA, o znanej geometrii. W przypadku par Watsona-Cricka energie wiązania N-H...N oszacowano jako różnicę energii stabilizacji cząsteczek G-C lub A-T i obliczonych z równania EML energii wiązań N-H...O i C-H...O w punktach krytycznych wiązania. Uzyskane uśrednione wartości (w badanych fragmentach DNA występowało 5 par G-C i 3 pary A-T) przedstawiono w Tabeli 4. Do analizy gęstości elektronowych wykorzystano obliczenia według teorii DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Tabela 4. Średnie wartości energii wiązań wodorowych w parach G-C i A-T zaczerpnięte z Ref. [33]

Table 4. Average energy values of hydrogen bonds in G-C and A-T pairs taken from the Ref. [33]

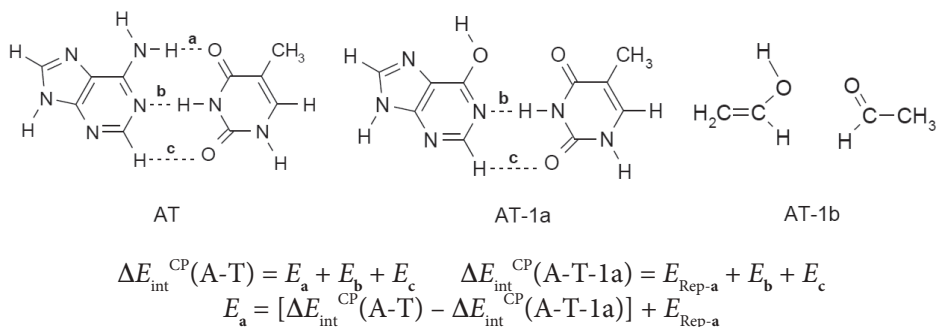
Energia (w kcal/mol)	G-C	A-T
E	-25,7	-12,7
E_a	-10,5	-6,1
$E^{\#} b$	-8,9	-5,8
E_c	-6,3	-0,8

[#] Obliczona jako różnicę energii stabilizacji układu i energii wiązań H...O.

2.4. METODA ZASTĘPOWANIA ATOMÓW (2007)

W tej metodzie (ang. *atom replacement*) ocena energii pojedynczego wiązania D-H...Y polega na zastąpieniu grupy D-H izoelektronowym atomem B, co powoduje zanik odpowiedniego wiązania wodorowego i umożliwia wyznaczenie energii pozostałych wiązań [34]. Energię oddziaływania odpychającego w grupie B...Y ocenia się dzięki zastosowaniu odpowiedniego układu modelowego. Na podstawie tych dwóch oszacowań i całkowitej energii oddziaływania można wyznaczyć energię usuniętego wiązania wodorowego. Przykładowe zastosowanie metody zastępowania

atomów do wyznaczenia energii wiązania wodorowego **a** w parze A-T (Schemat 1) przedstawiono na Schemacie 3.



Schemat 3. Para A-T i układy modelowe umożliwiające oszacowanie energii wiązania **a**

Scheme 3. The A-T base pair and model systems designed to estimate the H-bond **a** strength

Pełną optymalizację geometrii badanego układu oraz częściową, po zastąpieniu atomu donora protonu, przeprowadzano na poziomie obliczeniowym B3LYP/6-311++G(d,p). Energie poszczególnych oddziaływań, z uwzględnieniem błędu superpozycji bazy (BSSE), obliczano metodą MP2 w tej samej bazie funkcyjnej. Uzyskaną charakterystykę energii oddziaływań przedstawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Energie wiązań wodorowych w parach G-C i A-T zaczerpnięte z Ref. [34]

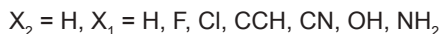
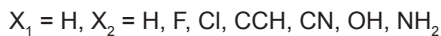
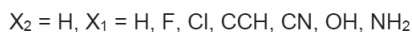
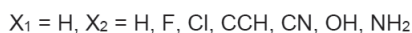
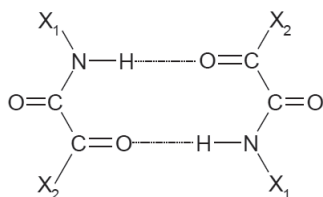
Table 5. Energy values of hydrogen bonds in G-C and A-T pairs taken from Ref. [34]

Energia (w kcal/mol)	G-C	A-T
E_{int}	-27,19	-13,50
E_{a}	-10,89	-5,58
E_{b}	-8,21	-8,46
E_{c}	-8,71	-1,75
$\Sigma E (\text{a} + \text{b} + \text{c})$	-27,81	-15,79
$E_{\text{koop}} = E_{\text{int}} - \Sigma E$	0,62	2,29

2.5. WYZNACZANIE ENERGII WIĄZANIA WODOROWEGO NA PODSTAWIE GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W PUNKCIE KRYTYCZNYM WIĄZANIA $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ vs ρ_{BCP} (2009)

Do szacowania mocy wiązania wodorowego przygotowano krzywą wzorcową – zależność energii wiązania wodorowego, $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$, w funkcji gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego, ρ_{BCP} ³⁵. Dla kompleksów symetrycznych zawierających dwa identyczne wiązania N-H \cdots O, Schemat 4, znaleziono funkcyjną zależność energii wiązania wodorowego N-H \cdots O od gęstości elektronowej w punkcie krytycznym H \cdots O. Ponieważ każdy dimer zawiera dwa identyczne wiązania, więc przy założeniu, że energia wiązania kompleksu jest dwa razy większa

niz energia pojedynczego wiązania N-H...O, można było znaleźć energie wszystkich wiązań N-H...O (różną w przypadku dimerów z różnymi podstawnikami). Tak wyznaczone energie skorelowano z gęstością elektronową w punktach krytycznych wiązań wodorowych wykorzystując równania: wykładnicze, wielomian drugiego stopnia i liniowe; w każdym przypadku wartość bezwzględna współczynnika korelacji była równa 0,95.



Schemat 4. Dimery z dwoma identycznymi wiązaniami wodorowymi
Scheme 4. Dimers with two identical H-bonds

Na podstawie znalezionej zależności $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ vs ρ_{BCP} oraz obliczonych gęstości elektronowych w punkcie krytycznym wyznaczono energie wiązań N-H...N, N-H...O oraz C-H...O w ośmiu kompleksach, w tym G-C i A-T. Należy podkreślić, iż zrobiono to przy domyślnym założeniu, że zależność $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ vs ρ_{BCP} jest taka sama dla wszystkich trzech rodzajów wiązań. W Tabeli 6 podano wartości energie wiązań wodorowych w parach Watsona-Cricka obliczone na podstawie wyznaczonej liniowej zależności $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ i ρ_{BCP} . Do optymalizacji geometrii dimerów i monomerów oraz topologicznej analizy gęstości elektronowej, w oparciu o metodę AIM, zastosowano teorię DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Tabela 6. Energie wiązań wodorowych w parach G-C i A-T zaczerpnięte z Ref. [35]
Table 6. Energy values of hydrogen bonds in G-C and A-T pairs taken from Ref. [35]

Energia (w kcal/mol)	G-C	A-T
E_{int}	-24,51	-12,36
E_{a}	-11,42	-3,58
E_{b}	-5,07	-8,68
E_{c}	-8,03	-0,09

2.6. WYKORZYSTANIE METODY NBO (2010)

Zgodnie z koncepcją naturalnych orbitali wiązań, NBO [36], wiązanie wodorowe D-H...Y jest międzycząsteczkowym donorowo-akceptorowym oddziaływaniem pomiędzy wolną parą (n) zasady Lewisa (akceptor wiązania wodorowego, Y) i najbliższym orbitalem antywiążącym (σ^*) kwasu Lewisa (donor wiązania wodorowego, D-H). Energię oddziaływań, E_{NBO} , można oszacować przy pomocy zależności:

$$E_{\text{NBO}} = E_{n \rightarrow \sigma^*}^{(2)} + E_{\sigma \rightarrow n}$$

gdzie: $E_{n \rightarrow \sigma^*}^{(2)}$ oznacza energię stabilizacji, drugiego rzędu, wynikającą z przeniesienia ładunku cząstkowego (CT) $n_Y \rightarrow \sigma_{\text{D-H}}^*$, natomiast $E_{\sigma \rightarrow n}$ wyraża energię sterycznego odpychania orbitali $\sigma_{\text{D-H}}$ i n_Y .

Optymalizację geometrii wybranych do badań układów, a także analizę NBO [37] mocy poszczególnych wiązań wodorowych przeprowadzono na poziomach obliczeniowych: HF, DFT i MP2, wykorzystując kilka baz funkcyjnych [38].

Znaleziono monotoniczną zależność energii poszczególnych wiązań wodorowych oraz jej składników $E_{n \rightarrow \sigma^*}$ i $E_{\sigma \rightarrow n}$ od długości wiązania wodorowego. Zgodnie z oczekiwaniami, zależności te różnią się w przypadku oddziaływań H...O i H...N.

Istotnym jest fakt, że w parach A-T, kolejność zmian energii poszczególnych wiązań wodorowych nie zależy od poziomu obliczeniowego i bazy orbitali atomowych. Natomiast w dimerach G-C, kolejność zmian energii poszczególnych wiązań wodorowych zależy od poziomu obliczeniowego i bazy orbitali atomowych. Można tłumaczyć tę zmienność niestabilnością geometrii guaniny, a co za tym idzie, zależnością jej struktury elektronowej od poziomu obliczeniowego [39]. Niewielka różnica parametrów metrycznych zoptymalizowanej geometrii może mieć wpływ na sekwencję wiązań wodorowych, jak i małe modyfikacje geometrii G-C w różnym otoczeniu biochemicznym.

Charakterystykę wiązań wodorowych w parach Watsona-Cricka, wyznaczoną z obliczeń B3P86/6-311++G(d,p) (DFT) zebrano w Tabeli 7. W celu porównania wyznaczonych energii poszczególnych wiązań wodorowych, a właściwie ich sumy (ΣE_{NBO}), w tabeli przedstawiono również wyniki oszacowania energii oddziaływań (E_{int} , równanie 6), energii deformacji (E_{dep} , równanie 5) oraz energii całkowitej wiązań wodorowych (E , równanie 3).

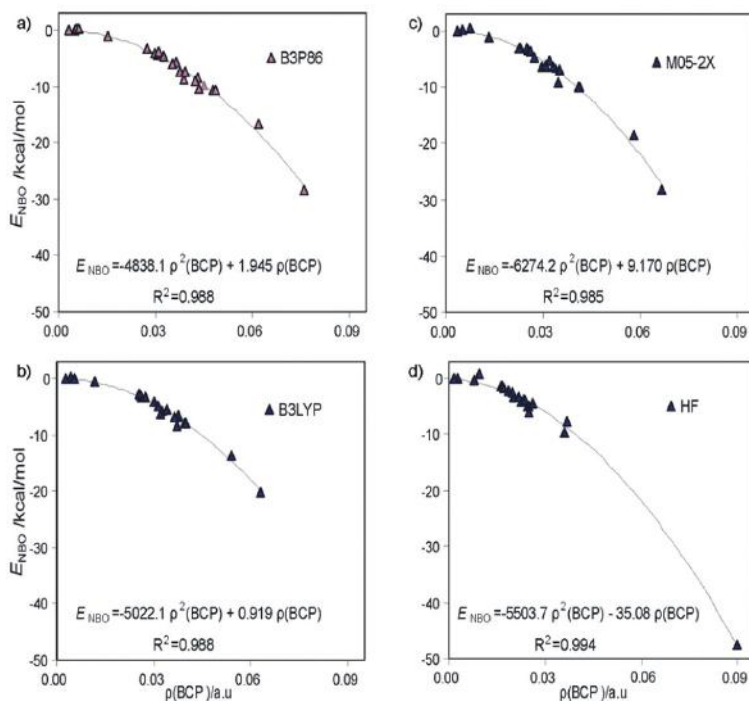
Tabela 7. Energie wiązań wodorowych (kcal/mol) w parach G-C i A-T wzięte z Ref. [38]
 Table 7. Energetic characteristic of the hydrogen bonds (kcal/mol) in G-C and A-T pairs according to the Ref. [38]

	$E_{n \rightarrow \sigma^*}^{(2)}$	$E_{s \rightarrow n}$	E_{NBO}	ΣE_{NBO}	$\frac{E_{int}}{E_{def}}$	E
G-C						
a	-28,49	18,75	-9,74	-21,34	-30,70 3,97	-26,73 (-27,86) [†]
b	-22,67	15,35	-7,32			
c	-14,98	10,70	-4,28			
A-T						
a	-14,46	10,44	-4,02	-14,42	-15,05 1,82	-13,23 (-14,10) [†]
b	-31,77	21,24	-10,53			
c	-0,43	0,56	0,13			

[†] Energie bez korekty BSSE.

2.7. OSZACOWANIE MOCY WIĄZAŃ WODOROWYCH Z ZALEŻNOŚCI E_{NBO} WZGLĘDEM PARAMETRÓW AIM W PUNKCIE KRYTYCZNYM WIĄZANIA (2015)

Mając na uwadze doniesienia dotyczące badania mocy wiązań wodorowych na podstawie parametrów wyznaczonych metodą AIM, porównano ich charakterystyki otrzymane metodami NBO oraz AIM [40]. Porównanie wykonano uwzględniając 23 wiązania wodorowe o dużym zakresie zmienności ich mocy, czyli występujące w parach G-C i A-T oraz ich pochodnych z podstawnikami NH_3^+ lub OH^{2+} (silniejsza perturbacja struktury elektronowej), oraz w parach A-U (adenina-uracyl) i G-U (guanina-uracyl). Wykresy zależności E_{NBO} i gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, r_{BCP} pokazano na rysunkach 2a-d, dla czterech metod obliczeniowych i jednej bazy funkcyjnej, 6-311++G(d,p). Na podkreślenie zasługuje fakt, że tylko jedna zależność opisuje w tym przypadku różnorodne oddziaływania (N-H...O, O-H...O i C-H...O), w każdym przypadku współczynnik determinacji jest większy niż 0,98. Bardzo podobne zależności otrzymano korelując E_{NBO} z gęstością energii potencjalnej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego (V_{BCP}). Oznacza to, że wyznaczone równania można wykorzystać do wyznaczania energii poszczególnych wiązań wodorowych na podstawie wartości gęstości elektronowej lub gęstości energii potencjalnej w ich punkcie krytycznym wiązania.



Rysunek 2. Zależności energii wiązania wodorowego, E_{NBO} , względem gęstości elektronowej w BCP, $\rho(\text{BCP})$, w parach G-C, A-T, G-U, A-U i ich podstawionych pochodnych R1G-CR2 oraz R1A-TR2 wyznaczona z obliczeń (a) B3P86, (b) B3LYP, (c) M05-2X i (d) HF w bazie funkcyjnej 6-311++G(d,p); przedruk z Ref. [40], zgodnie z licencją

Figure 2. Relationships between the energy of a single H-bond, E_{NBO} , and the electron density at BCP, $\rho(\text{BCP})$, for G-C, A-T, G-U, A-U and substituted derivatives R1G-CR2 and R1A-TR2 pairs obtained at (a) B3P86, (b) B3LYP, (c) M05-2X and (d) HF levels with 6-311++G(d,p) basis set. Reused from [40], this work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Sprawdzono również sekwencję mocy wiązań wodorowych występujących w badanych układach, określonych na podstawie obliczonych wartości: ρ_{BCP} , V_{BCP} i E_{NBO} . Okazało się, że sekwencja nie jest identyczna w każdym przypadku; może się różnić dla dwóch lub trzech par zasad (na przebadanych osiem); wyniki obliczeń otrzymanych na poziomie obliczeniowym B3P86/6-311++G(d,p) przedstawiono w Tabeli 8. Zachodzi to jednak tylko w przypadku, gdy dwa wiązania charakteryzują się bardzo zbliżonymi wartościami uwzględnianej charakterystyki wiązania wodorowego.

Tabela 8. Wartości gęstości elektronowej, ρ_{BCP} , gęstości energii potencjalnej, V_{BCP} i energii poszczególnych wiązań wodorowych, E_{NBO} , obliczone metodą B3P86/6-311++G(d,p). W kolumnach 4, 6 i 8 podano sekwencję mocy poszczególnych wiązań; przedruk z Ref. [40], zgodnie z licencją

Table 8. Values of the electron density, ρ_{BCP} , the potential energy density, V_{BCP} and energy of a single H-bond, E_{NBO} , calculated at the B3P86/6-311++G(d,p) level. In columns 4, 6 and 8, the ordering of ρ_{BCP} , V_{BCP} and E_{NBO} for individual bonds is indicated. Reused from [40], this work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

B3P86	H-bond	ρ_{BCP} /a.u.		V_{BCP} /a.u.		E_{NBO} /kcal/mol	
G-C	N-H...O	0,04480		-0,04127		-9,74	
	N-H...N	0,03769	a > b > c	-0,02928	a > b > c	-7,32	a > b > c
	N-H...O	0,03032		-0,02383		-4,28	
A-T	N-H...O	0,02989		-0,02345		-4,02	
	N-H...N	0,04778	b > a > c	-0,04079	b > a > c	-10,53	b > a > c
	C-H...O	0,00500		-0,00289		0,13	
NH ₃ ⁺ -GC	N-H...O	0,03240		-0,02641		-4,77	
	N-H...N	0,04341	b > c > a	-0,03534	c > b > a	-10,41	b > c > a
	N-H...O	0,04283		-0,03894		-8,56	
GC-OH ₂ ⁺	N-H...O	0,07590		-0,08327		-28,39	
	N-H...N	0,03079	a > b > c	-0,02226	a > b > c	-3,96	a > b > c
	N-H...O	0,01533		-0,00954		-1,21	
NH ₃ ⁺ -AT	N-H...O	0,04214		-0,03770		-9,13	
	N-H...N	0,03653	a > b > c	-0,02829	a > b > c	-5,63	a > b > c
	C-H...O	0,00321		-0,00178		0,02	
AT-OH ₂ ⁺	N-H...O	0,03510		-0,02885		-6,14	
	N-H...N	0,06172	b > a > c	-0,05818	b > a > c	-16,73	b > a > c
	C-H...O	0,00614		-0,00353		0,34	
A-U	N-H...O	0,02723		-0,02066		-4,26	
	N-H...N	0,04856	b > a > c	-0,04178	b > a > c	-10,79	b > a > c
	C-H...O	0,00550		-0,00315		0,14	
G-U	N-H...O	0,03856		-0,03323		-8,73	
	N-H...O	0,03926	b > a	-0,03470	b > a	-7,44	a > b

2.8. ZASTOSOWANIE WSPÓLRZĘDNYCH ODDZIAŁYWANIA (2017)

Nowym, niedawno opublikowanym, podejściem do porównania mocy poszczególnych wiązań wodorowych jest wprowadzenie współrzędnych oddziaływania (ang. *interaction coordinates*, IC) [41]. W tym podejściu zakłada się, że wiązanie wodorowe jest scharakteryzowane polem siłowym trójatomowego fragmentu cząsteczki (DHY), gdzie D jest donorem, a Y – akceptorem protonu. Współrzędna wewnętrzna składająca się z macierzy podatności tego trójatomowego fragmentu mierzy, jak wiązanie kowalencyjne D-H (jego gęstość elektronowa) zmienia się, w wyniku ograniczonej optymalizacji, po zamrożeniu długości wiązania H...Y

wydłużonego o stałą, niewielką wartość. Odpowiedź wiązania D-H zależy od tego, w jaki sposób IC zależy od gęstości elektronowej wzdłuż wiązania H...Y i została przyjęta za miarę mocy wiązania wodorowego.

Należy dodać, że udokumentowano wykorzystanie IC do ilościowego opisu zarówno międzycząsteczkowych, jak i wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań. Wartości współrzędnych oddziaływania wiązań wodorowych w parach G-C, A-T i A-U przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Wartości współrzędnych oddziaływania wiązań wodorowych w parach G-C i A-T, otrzymane według teorii DFT na poziomie obliczeniowym B3LYP/6-311++G(d,p), zaczerpnięte z Ref. [41]

Table 9. Interaction coordinate values for hydrogen bonds in G-C and A-T pairs, obtained according to DFT theory at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of the calculations, taken from Ref. [41]

	G-C	A-T	A-U
a	0,363	0,309	0,309
b	0,366	0,409	0,411
c	0,314	0,137	0,137

3. PORÓWNANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH RÓŻNYMI METODAMI

W Tabeli 10 porównano energie poszczególnych wiązań wodorowych (**a**, **b**, i **c**, Schemat 1) w parach G-C i A-T, obliczonych metodami omówionymi w podrozdziałach 2.1–2.8; dodatkowo, podkreślono najczęściej występujące uszeregowanie mocy oddziaływań. Wyniki trzech ostatnich metod (2.6–2.8) uszeregowania mocy tych oddziaływań są zgodne w obu parach zasad Watsona-Cricka; różnią się one od wyników otrzymanych pięcioma pierwszymi metodami. Próbowaliśmy wykryć przyczyny rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi metodami 2.1–2.5 a pozostałymi. Postępowanie według metod 2.1 i 2.3 silnie ingeruje w strukturę cząsteczek, co prawdopodobnie ma wpływ na samo ugrupowanie D-H...Y.

Tabela 10. Uszeregowanie wiązań wodorowych **a**, **b** i **c** według ich mocy w parach G-C i A-T

Table 10. The sequence of the individual H-bond strengths in the G-C and A-T base pairs

	Metoda	Poziom obliczeń	G-C	A-T
2.1	Rotacji	B3LYP/D95**	c > b > a	a > b > c
2.2	Stałe podatności	B3LYP/6-311++G**	b > a > c	b > a > c
2.3	Zastępowanie atomów	B3LYP/6-311++G**	a > c > b	b > a > c
2.4	Równanie EML	B3LYP/6-311++G**	a > (b)^ε > c	a > (b)^ε > c
2.5	Zależność $E_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ vs. ρ_{BCP}	B3LYP/6-311++G**	a > c > b	b > a > c
2.6	NBO	B3P86/6-311++G**	a > b > c	b > a > c

	Metoda	Poziom obliczeń	G-C	A-T
2.7	Zależność E_{NBO} vs. ρ_{BCP}	B3P86/6-311++G**	$\mathbf{a > b > c}$	$\mathbf{b > a > c}$
	AIM, ρ_{BCP}	B3P86/6-311++G**	$\mathbf{a > b > c}$	$\mathbf{b > a > c}$
	AIM, V_{BCP}	B3P86/6-311++G**	$\mathbf{a > b > c}$	$\mathbf{b > a > c}$
2.8	Współrzędne oddziaływań	B3P86/6-311++G**	$\mathbf{a \approx b > c}$	$\mathbf{b > a > c}$

[#] Energia wiązania wodorowego N-H...N obliczona jako różnica energii oddziaływań pomiędzy dwoma monomerami w dimerze i energii wiązań wodorowych **a** i **c**.

Metoda 2.2 została skrytykowana pod zarzutem, że stałe podatności nie są miarą oddziaływania pomiędzy dwoma atomami, lecz zawierają wkład od wszystkich oddziaływań pochodzących od innych wiązań [42–44].

W metodzie 2.4 obliczane są jedynie energie wiązań N-H...O i C-H...O. Natomiast, aby wyznaczyć energię wiązania N-H...N, odejmowano sumę obliczonych energii dwóch wiązań (**a** i **c**) od energii stabilizacji kompleksu, co oznacza brak niezależnego wyznaczenia mocy tego ostatniego wiązania. Takie podejście nie jest słuszne, gdyż suma energii „wewnętrznych” wiązań wodorowych może różnić się od energii dysocjacji kompleksu, zwanej także energią stabilizacji. Charakteryzuje ona strukturę i oddziaływania całego kompleksu [45–47] i zawiera także wkłady od oddziaływań peryferyjnych części kompleksu. Należy podkreślić, że perturbacja gęstości elektronowej ma miejsce nie tylko w pobliżu atomów D, H i Y, lecz również w obrębie całego kompleksu. Dlatego też nie można oczekiwać, że suma oddziaływań wewnątrz ugrupowań D-H...Y będzie równa energii wiązania kompleksu; niekiedy przypisuje się różnicę tych wartości nieokreślonym „oddziaływaniami kooperacyjnym”.

W metodzie 2.5 domyślnie założono taką samą zależność energii wiązania wodorowego od gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania w przypadku wszystkich trzech rodzajów wiązań (N-H...O, C-H...O i N-H...N). Do jej wyznaczenia wykorzystano dimery z dwoma międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N-H...O, w przypadku których można było założyć, iż energia pojedynczego wiązania wodorowego jest równa połowie energii oddziaływań w układzie. Możliwość zastosowania jednej zależności do opisu różnorodnych oddziaływań udokumentowano nieco później (metoda 2.7) [40]. Oznacza to, iż wyniki obu metod (2.5 i 2.7) powinny być takie same, szczególnie że istnieje możliwość porównania obliczeń wykonanych na tym samym poziomie teoretycznym. Brak zgodności zmiany mocy poszczególnych wiązań może wynikać z faktu, iż w metodzie 2.5 do wyznaczenia zależności E vs ρ_{BCP} wykorzystano wiązania wodorowe charakteryzujące się zbyt małym zakresem zmienności energii. Skutkowało to brakiem czułości uzyskanych wyników na postać równania (wykładnicze, kwadratowe i liniowe). Co więcej, dane liczbowe w tej pracy [35] zamieszczone w Tabeli 1 i pokazane na Rysunku 3 nie są zgodne ze sobą.

Sekwencja zmiany mocy wiązań wodorowych w dimerze A-T jest taka sama w 8 przypadkach, na 10 przedstawionych w Tabeli 10. Natomiast znacznie większą

niezgodność uszeregowania mocy wiązań wodorowych stwierdzono w parze G-C. Powodem może być niepłaskość geometrii dimeru, w szczególności grupy aminowej guaniny. W przypadku metod 2.1 i 2.2 obliczenia wykonano przy założeniu płaskich cząsteczek zasad kwasów nukleinowych.

Na koniec, podamy kilka przykładów „energii kooperacji”, czyli różnicy pomiędzy energią stabilizacji kompleksu, a sumą energii wszystkich wiązań wodorowych w danym układzie. Porównanie danych przedstawionych w tabelach pokazuje, że „energia kooperacji” może być zarówno ujemna (Tab. 2), równa zero (Tab. 4), jak i dodatnia (Tab. 5) dla tej samej pary zasad. Można przypuszczać, że nie ma ona określonego sensu fizycznego lecz zależy od sposobu wyliczania energii wiązań wodorowych, innego w przypadku każdej metody. Przytaczany w literaturze efekt wzmocnienia/osłabienia mocy wiązania wodorowego, spowodowany zwiększoną liczbą współlistniejących wiązań, może być spowodowany wpływem nowych wiązań na strukturę geometryczną i właściwości elektronowe cząsteczki, w tym poszczególnych wiązań [48].

PODSUMOWANIE

Zjawisko tworzenia wiązania wodorowego zostało zauważone już w XIX wieku, natomiast termin „wiązanie wodorowe” pojawił się w latach dwudziestych XX wieku (szczegóły i odnośniki literaturowe w pracy [1]). Jako ilościowe miary „siły” wiązania wodorowego wykorzystywane były głównie jego parametry geometryczne, na przykład odległość między ciężkimi atomami wiązania wodorowego ($D\cdots Y$) lub odległość między protonem i jego akceptorem ($H\cdots Y$). Oczywiście, w przypadku grupy jednorodnych wiązań wodorowych (ten sam akceptor protonu) parametry geometryczne są skorelowane z energiami oddziaływań, czego dobrym przykładem jest równanie EML [30]. Postęp w technikach i możliwościach obliczeniowych spowodował wzrost znaczenia metod obliczeniowych, a także powstanie, rozwój i wykorzystanie nowych teorii łączących mechanikę kwantową z chemią klasyczną [49, 50], np. AIM i NBO. W niniejszym artykule przedstawiono rozwój metodyk badań mocy poszczególnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w układach zawierających więcej niż jedno takie wiązanie. Jest to zagadnienie szczególnie ważne w dyskusji siły oddziaływań w parach zasad kwasów nukleinowych. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat zaproponowano kilka różnych podejść szacowania energii w tego typu oddziaływaniach. Jak pokazano powyżej, przedstawione metody charakterystyki mocy indywidualnych wiązań wodorowych można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą podejścia wykorzystujące energie wiązań wodorowych, wyznaczone metodami: rotacji (2.1), zastępowania atomów (2.4), równania EML (2.3) i $E_{H\cdots Y}$ vs ρ_{BCP} (2.5), NBO (2.6) oraz zależności E_{NBO} vs ρ_{BCP} i E_{NBO} vs V_{BCP} (2.7). Natomiast w drugiej grupie wykorzystywane są inne właściwości wiązań wodorowych, umożliwiające porównanie ich mocy, czyli metody: stałe podatności

(2.2) i współrzędne oddziaływań (2.8) oraz wartości gęstości elektronowej, ρ_{BCP} i energii potencjalnej, V_{BCP} w punktach krytycznych wiązań wodorowych (2.7).

PODZIĘKOWANIA

H.S. dziękuje Politechnice Warszawskiej za finansowe wsparcie pracy w ramach dotacji statutowej. N.S.-S. dziękuje za wsparcie finansowe Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, Wiad. Chem., 2011, **65**, 955.
- [2] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, WH Freeman and Co., San Francisco 1960.
- [3] *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments*, P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Red.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1976.
- [4] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York 1997.
- [5] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin 1991.
- [6] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bonding in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford 1999.
- [7] T.W. Martin, Z.S. Derewenda, Nature Structural Biology, 1999, **6**, 403.
- [8] D. Ekonomiuk, M. Kiełbasiński, A. Koliński, Acta Biochim. Polonica, 2005, **52**, 741.
- [9] M. Terazima, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, **8**, 545.
- [10] B. Furtig, J. Buck, V. Manoharan, W. Bernal, A. Jaschke, P. Wenter, S. Pitsch, H. Schwalbe, Biopolymers, 2007, **86**, 360.
- [11] K. Biradha, Cryst. Eng. Comm., 2003, **5**, 374.
- [12] M. Nishio, Cryst. Eng. Comm., 2004, **6**, 130.
- [13] S. Kitagawa, K. Uemura, Chem. Soc. Rev., 2005, **34**, 109.
- [14] J. De Girolamo, P. Reiss, A. Pron, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 14681.
- [15] R. Otero, M. Schock, L.M. Molina, E. Legsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Angew. Chem., Int. Ed., 2005, **44**, 2270.
- [16] T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, **41**, 48.
- [17] J.T. Davis, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, **43**, 668.
- [18] B.N. Solomonov, V.B. Novikov, J. Phys. Org. Chem., 2008, **21**, 2.
- [19] R. Ishikawa, C. Kojima, A. Ono, M. Kainosho, Magn. Res. Chem., 2001, **39**, S159.
- [20] M.S. de Vries, P. Hobza, Annu. Rev. Phys. Chem., 2007, **58**, 585.
- [21] O. Lukin, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 6775.
- [22] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, J. Phys. Chem. A, 2004, **108**, 3335.
- [23] The Benchmark Energy & Geometry Database: <http://www.begdb.com/>
- [24] J. Řezáč, P. Jurečka, K.E. Riley, J. Černý, H. Valdes, K. Pluháčková, K. Berka, T. Řezáč, M. Pitoňák, J. Vondrášek, P. Hobza, Collect. Czech. Chem. Commun., 2008, **73**, 1261.
- [25] S.F. Boys, F. Bernardi, Mol. Phys., 1970, **19**, 553.
- [26] C. Fonseca Guerra, T. van der Wijst, F.M. Bickelhaupt, Chem. Eur. J., 2006, **12**, 3032.
- [27] L. Piel, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN S.A., Warszawa 2003.
- [28] A. Asensio, N. Kobko, J.J. Dannenberg, J. Phys. Chem. A, 2003, **107**, 6441.
- [29] J. Grunenberg, J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 16310.

- [30] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170.
- [31] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK 1990.
- [32] P.L.A. Popelier, *Atoms in Molecules – An Introduction*, Pearson Education, Harlow 2000.
- [33] C.F. Matta, N. Castillo, R.J. Boyd, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 563.
- [34] H. Dong, W. Hua, S. Li, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 2941.
- [35] A. Ebrahimi, S.M. Habibi Khorassani, H. Delarami, *Chem. Phys.*, 2009, **365**, 18.
- [36] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- [37] NBO 5.G, E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>
- [38] H. Szatyłowicz, N. Sadlej-Sosnowska, *J. Chem. Inf. Model.*, 2010, **50**, 2151.
- [39] J. Leszczyński, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2357.
- [40] H. Szatyłowicz, A. Jezierska, N. Sadlej-Sosnowska, *Struct. Chem.*, 2015, **27**, 367.
- [41] S.K. Pandey, D. Manogaran, S. Manogaran, H.F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 6090.
- [42] I. Baker, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11324.
- [43] J. Baker, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 014103.
- [44] J. Baker, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2014, **4**, 111.
- [45] S. Scheiner, *Hydrogen bonding, a theoretical perspective*, Oxford University Press, New York 1997.
- [46] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 1784.
- [47] M.T. Carroll, R.W.F. Bader, *Mol. Phys.*, 1988, **65**, 695.
- [48] J. Gu, J. Leszczynski, M. Bansal, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **311**, 209.
- [49] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [50] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 listopada 2018 roku

**WŁAŚCIWOŚCI WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWYCH
WIĄZAŃ WODOROWYCH W WYBRANYCH
N-TLENKACH POCHODNYCH CHINOLINY**

**INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS
PROPERTIES IN SELECTED N-OXIDES OF QUINOLINE
DERIVATIVES**

Aneta Jezierska^{1*}, Jarosław J. Panek¹, Kacper Błaziak²

¹ *Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

² *Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: aneta.jezierska@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Zastosowanie teorii DFT i metody MP2 w badaniach nad właściwościami *N*-tlenków pochodnych chinoliny
2. Zastosowanie metody CPMD w badaniach właściwości dynamicznych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w wybranych *N*-tlenkach pochodnych chinoliny

Podsumowanie

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr Aneta Jezierska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, gdzie obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta. Jej zainteresowania naukowe w czasie studiów doktoranckich skupiały się wokół zagadnień związanych z zastosowaniem metod obliczeniowych do przewidywania aktywności biologicznej małych molekuł. Pracę doktorską wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Aleksandra Kolla, obroniła z wyróżnieniem, a następnie podjęła staże naukowe w ośrodkach zagranicznych. Obecnie, jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół badań zarówno nad małymi układami, jak i makroukładami o znaczeniu biologicznym. W swoich badaniach naukowych stosuje zaawansowane metody nowoczesnej chemii obliczeniowej, zwłaszcza metody dynamiki molekularnej.



 <https://orcid.org/0000-0001-6601-9124>

Dr hab. Jarosław J. Panek jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i jest tam zatrudniony jako adiunkt w Zakładzie Chemii Teoretycznej. W swej pracy doktorskiej (promotor: prof. dr hab. Zdzisław Latajka) zajmował się oddziaływaniem atomów glinu i galu z małymi cząsteczkami nieorganicznymi. Po odbyciu stażu naukowego w National Institute of Chemistry (Ljubljana, Słowenia) obecnie zajmuje się badaniem składowych energii oddziaływania oraz dynamiką układów makromolekularnych. W swojej rozprawie habilitacyjnej opisał strukturotwórczą rolę oddziaływań międzycząsteczkowych na przykładach szerokiego spektrum układów – od prostych dimerów typu amoniak – HCl po kompleksy białko – ligand.



 <https://orcid.org/0000-0002-2952-9739>

Dr Kacper Błaziak swoją pracę magisterską dotyczącą badań teoretycznych nad właściwościami molekularnymi pochodnych chinoliny wykonał na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, pod kierownictwem dr Anety Jezierskiej. Studia doktoranckie ukończył w Instytucie Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, gdzie obronił z wyróżnieniem pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Witolda Danikiewicza. Rozprawa doktorska dotyczyła badań teoretycznych oraz eksperymentalnych wykorzystujących techniki spektrometrii mas nad mechanizmami reakcji organicznych, w szczególności reakcji typu nukleofilowego podstawienia aromatycznego w nitroarenach (SNAr, SNArH). W latach 2016-2018 odbył staż zagraniczny na Uniwersytecie w Oslo w grupie prof. Einara Uggeruda. Obecnie, zatrudniony jest na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W swoich badaniach naukowych skupia się na wykorzystaniu nowoczesnych technik spektrometrycznych do identyfikacji produktów pośrednich oraz końcowych reakcji katalizowanych metalami. Dodatkowo, w celu dokładnego opisu mechanizmów badanych reakcji uzyskane parametry eksperymentalne weryfikuje na drodze teoretycznej, wykorzystując współczesne metody obliczeniowe.



 <https://orcid.org/0000-0003-4852-1254>

ABSTRACT

In the current article we would like to summarize our research shedding light onto properties of intramolecular hydrogen bonds present in *N*-oxide quinoline derivatives. The compounds for the current study were chosen to contain diverse types of hydrogen bonds. Therefore, in the current study we analyze three kinds of hydrogen bonding and their properties. It is well known, that the presence of intramolecular hydrogen bonds stabilizes conformations of molecules. Substituent effects (inductive and steric) influence the strength of the H-bonding as well as its features. Moreover, the intramolecular hydrogen bond in the studied *N*-oxides belongs to the family of resonance assisted hydrogen bonds (RAHB). Our short overview presents the summary of results obtained for twelve *N*-oxides of quinoline derivatives. Quantum-chemical simulations were performed on the basis of static models (classical DFT and MP2 approaches) as well as *ab initio* molecular dynamics (Car-Parrinello MD). The metadynamics method was applied to reproduce the maps of free energy for the motion of the bridged proton. The computations were performed in the gas and in the crystalline phases. Electronic ground state is a natural framework in which chemical compounds exist most of the time. However, in many chemical species we observe a spontaneous internal reorganization of their chemical bonds and atoms e.g. proton transfer phenomenon and the appearance of tautomeric forms already in the ground state. Therefore, it was interesting to investigate some *N*-oxides in the excited electron state knowing that they exhibit excited-state-induced proton transfer (ESIPT effect). At the end of the article we draw some conclusions related to the intramolecular H-bond properties present in the discussed *N*-oxides of quinoline derivatives.

Keywords: DFT, MP2, CPMD, intramolecular HB, *N*-oxides of quinoline derivatives

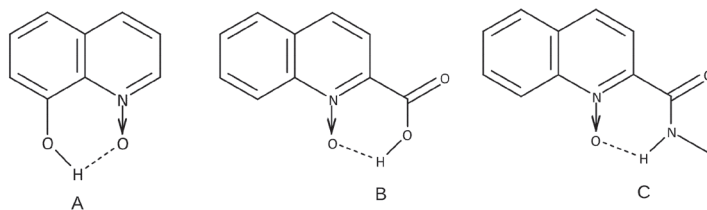
Słowa kluczowe: DFT, MP2, CPMD, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, *N*-tlenki pochodnych chinoliny

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

RAHB	– wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem (ang. <i>Resonance Assisted Hydrogen Bond</i>)
DFT	– teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>Density Functional Theory</i>)
MP2	– metoda rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera-Plesseta (ang. <i>Møller-Plesset second order perturbation method</i>)
ESIPT	– wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ang. <i>excited-state-induced intramolecular proton transfer</i>)
WWW	– wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (ang. <i>intramolecular hydrogen bond</i>)
AIM	– analiza gęstości elektronowej wg Badera – teoria “atomy w molekułach” (ang. <i>Atoms in Molecules theory</i>)
HOMA	– indeks aromatyczności (ang. <i>Harmonic Oscillator Model of Aromaticity</i>)
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
TD-DFT	– teoria funkcjonału gęstości zależna od czasu (ang. <i>Time Dependent-Density Functional Theory</i>)
2D PES	– dwuwymiarowe powierzchnie energii potencjalnej (ang. <i>two-dimensional potential energy surfaces</i>)
CPMD	– dynamika molekularna Cara-Parrinello (ang. <i>Car-Parrinello molecular dynamics</i>)
HB	– wiązanie wodorowe (ang. <i>hydrogen bond</i>)

WPROWADZENIE

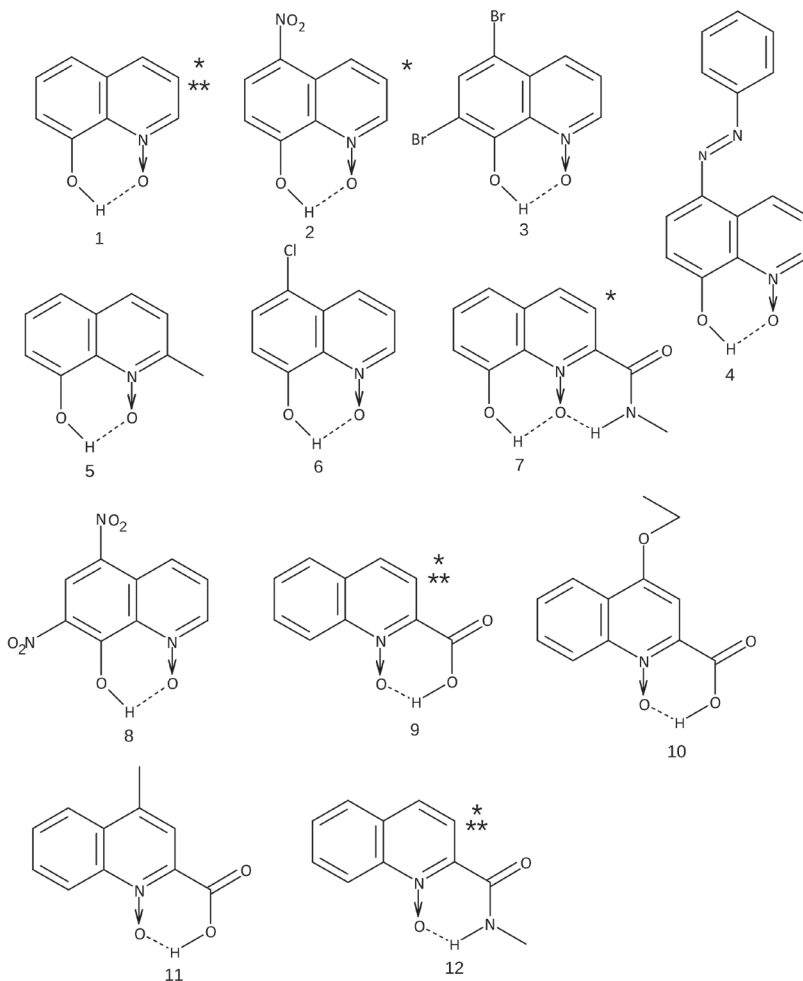
W obecnym artykule Autorzy chcieliby przybliżyć właściwości wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych obecnych w wybranych *N*-tlenkach pochodnych chinoliny [1, 2, 3, 4]. Związki do badań zostały wybrane tak, aby zawierały wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu O-H...O i N-H...O. Typy wiązań wodorowych występujących w badanych związkach zostały przedstawione na Rysunku 1.



Rysunek 1. Typy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych występujących w omawianych *N*-tlenkach pochodnych chinoliny

Figure 1. Examples of intramolecular hydrogen bonds present in the discussed set of *N*-oxides of quinoline derivatives

Powszechnie wiadomo, że obecność wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych stabilizuje konformacje molekuł. Efekty podstawnikowe (indukcyjne i steryczne) wpływają na siłę wiązania wodorowego i jego właściwości [5, 6]. Ponadto, w analizowanych *N*-tlenkach wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe są wspomagane rezonansem – tzw. *resonance assisted hydrogen bond* (RAHB). W naszym krótkim przeglądzie przedstawimy rezultaty badań otrzymanych dla dwunastu *N*-tlenków pochodnych chinoliny, które zostały przedstawione na Rysunku 2.



Rysunek 2. Struktury molekularne omawianych *N*-tlenków pochodnych chinoliny. ---- – oznacza wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe; * – oznacza pochodne dla których wykonano analizy AIM; ** – oznacza pochodne dla których wykonano symulacje CPMD

Figure 2. Molecular structure of the discussed *N*-oxide quinoline derivatives. ---- – indicates the intramolecular hydrogen bond; * – indicates derivatives chosen for AIM analysis; ** – indicates derivatives chosen for CPMD simulations

Symulacje kwantowo-chemiczne zostały wykonane w oparciu o tzw. modele statyczne (klasyczna teoria DFT [7, 8] i metoda MP2 [9]), jak również z użyciem dynamiki molekularnej *ab initio* w formalizmie Cara i Parrinello [10]. Zastosowano również metodę metadynamiki [11] w celu odtworzenia powierzchni energii swobodnej ruchu protonu w mostkach wodorowych. Obliczenia były prowadzone w fazie gazowej, jak również w fazie krystalicznej. Elektronowy stan podstawowy jest stanem, w którym przez zdecydowaną większość czasu przebywają cząsteczki i w którym to stanie w molekułach potrafi pojawić się zjawisko spontanicznej

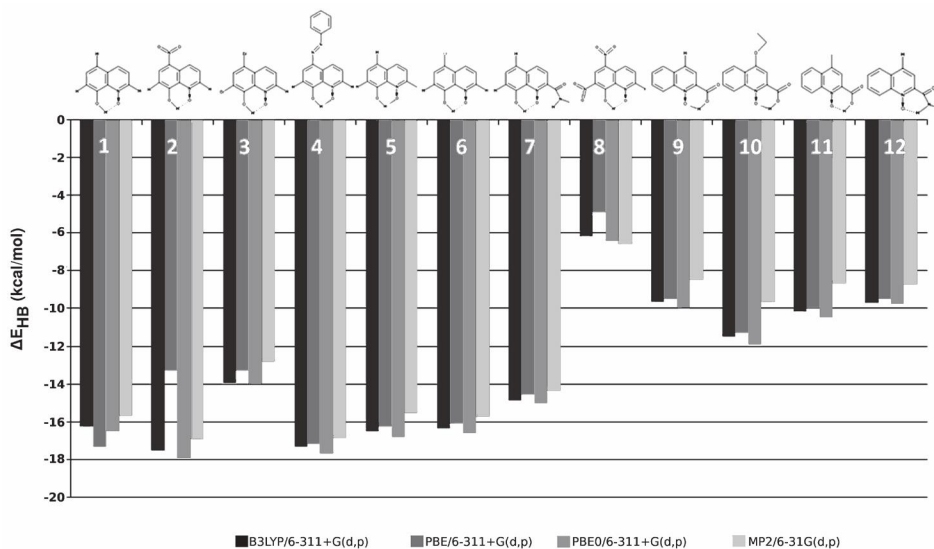
wewnętrznej reorganizacji wiązań chemicznych i położenia np. atomu wodoru w mostku wodorowym, co powoduje pojawienie się form tautomerycznych. Zbadanie właściwości wybranych molekuł w elektronowym stanie wzbudzonym było tym bardziej interesujące, że elektronowy stan wzbudzony może indukować przeniesienie protonu (mamy więc do czynienia z efektem ESIPT – *excited-state-induced intramolecular proton transfer*). Rezultaty badań kwantowo-chemicznych weryfikowane były w oparciu o dostępne literaturowe dane eksperymentalne. Artykuł zakończy krótkie podsumowanie właściwości wiązań wodorowych występujących w omawianych *N*-tlenkach pochodnych chinoliny.

1. ZASTOSOWANIE TEORII DFT I METODY MP2 W BADANIACH NAD WŁAŚCIWOŚCIAMI *N*-TLENKÓW POCHODNYCH CHINOLINY

Obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, a zwłaszcza mobilność protonu w mostku wodorowym, moduluje własności fizyko-chemiczne związków. Utworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego skutkuje także powstaniem *quasi*-pierścienia, który powoduje reorganizację geometrii molekuly, struktury elektronowej, a także wprowadza nowe oddziaływania. Ciekawym zjawiskiem jest zwłaszcza przeniesienie się protonu ze strony donora na atom akceptora [5]. Przyjrzyjmy się teraz dokładniej *N*-tlenkom pochodnych chinoliny [12]. Obecność różnych podstawników w pierścieniu chinolinowym (Rys. 1) wpływa na aromatyczność badanych związków, jak również na właściwości WWW. Oszacowanie siły wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego jest zagadnieniem złożonym, o czym świadczy chociażby fakt mnogości proponowanych metod [13–15]. Siła WWW w omawianych pochodnych została oszacowana jako różnica energii pomiędzy konformerem „zamkniętym” a „otwartym”, co ilustruje poniższe równanie:

$$E_{\text{względna}} = E_{(\text{konformeru z WWW})} - E_{(\text{konformeru bez WWW})} \quad (1)$$

Uzyskano w ten sposób względną wartość energii oddziaływania, na podstawie której mogliśmy stwierdzić, że WWW obecne w analizowanej grupie związków, zaliczane są do silnych wiązań, bądź o średniej mocy. W sposób graficzny otrzymane wartości energii zostały przedstawione na Rysunku 3.

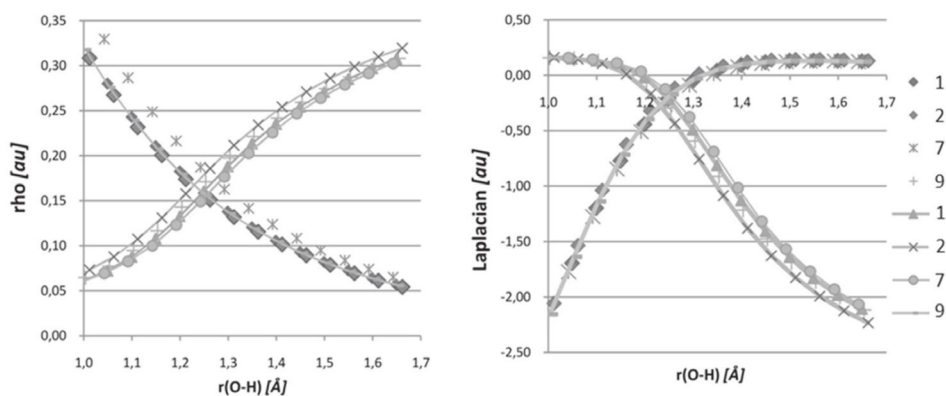


Rysunek 3. Oszacowanie siły wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego jako różnicy wartości energii dla konformeru tzw. „zamkniętego” (zawierającego WWW) i „otwartego” (bez WWW) na różnych poziomach obliczeniowych

Figure 3. The estimation of the intramolecular hydrogen bond strength on the basis of energy value differences between the “closed” (containing intramolecular hydrogen bond) and “open” (without intramolecular hydrogen bond) at various levels of theory

W celu oszacowania siły oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego, optymalizacja geometrii omawianych pochodnych została wykonana dla fazy gazowej z zastosowaniem dwóch metod obliczeniowych: teorii funkcjonału gęstości (DFT) [7, 8] i rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera-Plesseta (MP2) [9]. Symulacje były prowadzone z zastosowaniem trzech funkcjonałów (B3LYP, PBE i PBE0) [16–18] i bazy funkcyjnej typu triple-zeta z funkcjami dyfuzyjnymi i polaryzacyjnymi (6-311+G(d,p) [19]). W przypadku metody MP2 została zastosowana baza funkcyjna 6-31G(d,p). Zastosowane metody obliczeniowe w sposób poprawny odtworzyły parametry metryczne badanych związków. Jak pokazano na Rysunku 3, dla funkcjonałów hybrydowych B3LYP i PBE0 otrzymano zbliżone wartości energii wiązania wodorowego. Natomiast metoda MP2 i funkcjonał PBE (gradientowy) dały wartości energii odmienne od funkcjonałów hybrydowych. Warto zwrócić uwagę na związek 8, który ma, według oszacowania równaniem (1), najsłabsze WWW. Jest to jednak artefakt związany z powstaniem w formie „otwartej” słabego kontaktu protonu hydroksylowego z grupą nitrową, a co za tym idzie – obniżeniem energii formy „otwartej”. Prześledzenie ścieżki energetycznej przeniesienia protonu (czyli stworzenie profilu zmian energii potencjalnej w zależności od położenia protonu w mostku wodorowym) wykazało istnienie jednego minimum energetycznego dla wszystkich molekuł. Obecność tylko jednego minimum na powierzchni energii potencjalnej nie jest dużym zaskoczeniem, gdyż tego typu związki wykazują większą

aktywność w stanach wzbudzonych [20]. Najniższą wartość bariery energetycznej uzyskano dla pochodnej **8**, natomiast najwyższą dla związku **12**. Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że spontaniczne przeniesienie protonu na stronę akceptora jest raczej mało prawdopodobne w podstawowym stanie elektronowym. Niemniej jednak proton w mostku wodorowym jest labilny, a zatem istnieje możliwość tzw. „krótkich kontaktów” protonu z atomem akceptorowym [12]. Analizy AIM [21] (dla związków **1**, **2**, **7** i **9**) i HOMA [22] zostały wykonane dla wybranych pochodnych *N*-tlenków chinoliny w celu prześledzenia zmian w strukturze geometrycznej, elektronowej i aromatyczności molekuł na skutek zmian położenia protonu w mostku wodorowym. Na Rysunku 4 zostały pokazane zmiany wartości gęstości elektronowej i jej Laplasjanu w zależności od położenia protonu w mostku wodorowym.

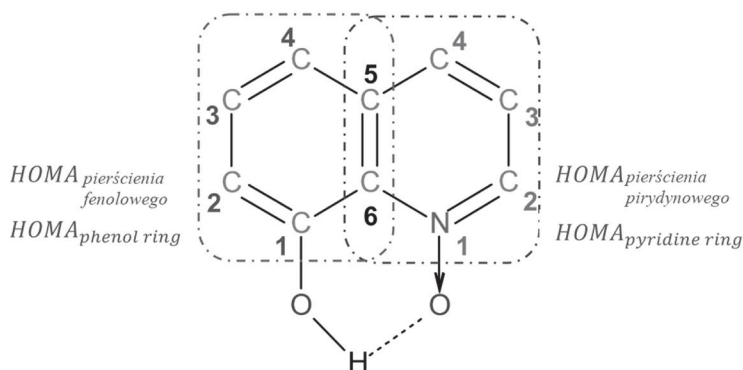


Rysunek 4. Zmiany gęstości elektronowej (lewy panel) i jej Laplasjanu (prawy panel) w punktach krytycznych wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego związków **1**, **2**, **7** i **9** w trakcie symulowanego przeniesienia protonu.

Figure 4. Changes of the electron density (left panel) and its Laplacian (right panel) at bond critical points of the intramolecular hydrogen bond for the **1**, **2**, **7** and **9** compounds during the simulated proton transfer

Analizując Rysunek 4 widzimy, że wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym maleje, gdy mostkowy proton przesuwa się w stronę atomu akceptora (lewy panel). Odwrotną sytuację obserwujemy w przypadku Laplasjanu gęstości elektronowej (panel prawy). Obserwowane zmiany pokazują również, że początkowo obecne wiązanie kowalencyjne O-H wraz ze zmianą położenia protonu, przechodzi w wiązanie wodorowe O...H. Natomiast wiązanie wodorowe (H...O), wraz ze zbliżaniem się protonu do atomu akceptora zyskuje charakter wiązania kowalencyjnego. Zmiany charakteru wiązań są tak płynne, że nie jesteśmy w stanie zaobserwować zerwania wiązania O-H przy konkretnej odległości donor-proton. Wykonana analiza AIM wykazała ponadto, że obecność podstawników w pierścieniu chinolinowym nie wpływa znacząco na wartość gęstości elektronowej i jej Laplasjanu w czasie „wędrówki” protonu od donora do akceptora. W tym miejscu

warto zwrócić uwagę na pracę Koch i Popeliera [23], w której autorzy zaproponowali kryteria, jakie powinny być spełnione, abyśmy mieli pewność, że w badanych molekułach istnieją wiązania wodorowe. Powinniśmy jednak pamiętać, że kryteria te zostały zaproponowane w celu potwierdzenia obecności słabych wiązań wodorowych, takich jak np. C-H...O. W przypadku analizowanych molekuł kryteria zaproponowane przez Koch i Popeliera zostały spełnione, a nawet mogliśmy stwierdzić, że mamy do czynienia z silnymi wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi wspomaganyymi rezonansem [12]. Zmiany położenia protonu w mostku wodorowym pociągają za sobą również zmiany w aromatyczności pierścieni. W celu prześledzenia i oszacowania wielkości tych zmian została wykonana analiza HOMA [22]. Na Rysunku 5 została przedstawiona numeracja atomów pierścieni fenolowego i pirydynowego zastosowana w trakcie liczenia wartości indeksu aromatyczności dla omawianych 12 pochodnych.

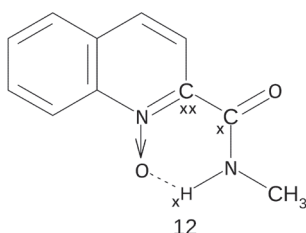


Rysunek 5. Struktura molekularna *N*-tenu 8-hydroksychinoliny z nomenklaturą pierścieni aromatycznych użytą w analizie HOMA

Figure 5. Structure of 8-hydroxyquinoline *N*-oxide with aromatic rings indications used in HOMA analysis.

Zmiany wartości indeksu aromatyczności HOMA w pierścieniu fenolowym i pirydynowym jako rezultat zmiany położenia protonu w mostku wodorowym zależą od rodzaju wiązania wodorowego i możemy je podzielić na dwie grupy. Jedną grupę tworzą pochodne od **1** do **8**, a drugą od **9** do **12**. W przypadku pierwszej grupy, „odejście” protonu od atomu donora (usytuowanego po stronie pierścienia fenolowego) skutkuje dużym obniżeniem aromatyczności. Na tej podstawie łatwiej jest też zrozumieć, dlaczego w analizowanych związkach nie zachodzi spontaniczne przeniesienie protonu w podstawowym stanie elektronowym. Konkludując, możemy powiedzieć, że duża utrata aromatyczności jest połączona z utworzeniem się struktur rezonansowych, czyli następuje stabilizacja poprzez rezonans. Jednakże, utrata aromatyczności przez pierścień fenolowy jest częściowo rekompensowana wzrostem aromatyczności w pierścieniu pirydynowym, ale do momentu uzyskania stanu przejściowego (czyli protonu pośrodku mostka). Tendencję malejącą obserwujemy znowu wraz z przesuwaniem się protonu w stronę atomu akceptora. Otrzymane

wyniki wskazują również, że kiedy proton znajduje się pośrodku mostka wodowego występuje najsilniejsze sprzężenie pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, a pierścieniem *quasi*-aromatycznym. Siła otrzymanego sprzężenia maleje, kiedy proton przesuwa się w kierunku atomu donora lub akceptora. Inna sytuacja istnieje dla związków **9-12**. Jak wynika z Rysunku 2, pierścień aromatyczny zbudowany z atomów węgla, nie ma właściwości donorowo-akceptorowych i nie bierze udziału w utworzeniu WWW. A zatem zmiany aromatyczności tego pierścienia są małe (mniejsze niż ± 0.015 według indeksu HOMA). W przypadku pierścienia pirydynowego obserwujemy monotoniczny wzrost aromatyczności wraz ze zmianą położenia protonu w mostku wodowym. Właściwościom wiązania wodowego typu C przyjrzelśmy się również od strony spektralnej. Dla pochodnej **12**-tej zostały wykonane symulacje w oparciu o modele statyczne i wyznaczone wartości przesunięć chemicznych najbardziej reprezentatywnych atomów na kilku poziomach obliczeń w ramach teorii DFT (Rys. 6, Tab. 1) [24]. Związek wybrany do badań posiada WWW wspomagane rezonansem (RAHB). Zmierzona eksperymentalnie [25] odległość N...O wynosi 2.598 Å i wskazuje, że obecne w cząsteczce wiązanie wodowe może być zaklasyfikowane jako silne (należy jednak pamiętać, że jest ono słabsze w porównaniu do wiązań typu O-H...O [26]). Następnie policzone wartości przesunięć chemicznych dla protonu mostkowego i dwóch atomów węgla *quasi*-pierścienia zostały porównane z danymi eksperymentalnymi [25].



Rysunek 6. Struktura molekularna pochodnej N-tlenku chinoliny dla której wykonano obliczenia NMR. x – oznacza atomy dla których policzono przesunięcia chemiczne

Figure 6. Molecular structure of quinoline N-oxide derivative used in NMR simulations. x – indicates atoms significant in the chemical shifts computations

Tabela 1. Porównanie wartości przesunięć chemicznych eksperymentalnych [25] i obliczonych związku **12**
Table 1. Comparison of experimental [25] and computed chemical shifts for the compound **12**

Eksperymentalne wartości przesunięć chemicznych [Ref. 25]	Cxx (ppm)	Cx (ppm)	Hx (ppm)
		137,5	162,1
Poziom obliczeń			
B3LYP/6-311++G(d,p)	145,87	166,16	10,93
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	145,44	166,22	11,29
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	146,27	167,24	11,61
B3LYP-D3/6-311++G(d,p)	146,00	166,25	10,87
B3LYP-D3/6-311++G(2d,2p)	145,58	166,31	11,24

Eksperymentalne wartości przesunięć chemicznych [Ref. 25]	Cxx (ppm)	Cx (ppm)	Hx (ppm)
		137,5	162,1
B3LYP-D3/6-311++G(3df,3pd)	146,40	167,31	11,55
PBE/6-311++G(d,p)	140,37	160,17	11,27
PBE/6-311++G(2d,2p)	140,09	160,24	11,65
PBE/6-311++G(3df,3pd)	141,11	161,64	11,96
PBE-D3/6-311++G(d,p)	140,07	161,10	11,24
PBE-D3/6-311++G(2d,2p)	139,81	161,20	11,66
PBE-D3/6-311++G(3df,3pd)	140,82	162,46	11,97
wB97xD/6-311++G(d,p)	144,93	165,47	10,98
wB97xD/6-311++G(2d,2p)	144,42	165,57	11,34
wB97xD/6-311++G(3df,3pd)	145,4	166,67	11,64

Jak wynika z Tabeli 1 wszystkie zastosowane funkcjonały i bazy funkcyjne w sposób poprawny odtworzyły wartości przesunięć chemicznych. Widać to zwłaszcza w przypadku atomu wodoru. Natomiast w przypadku atomów węgla C_x i C_{xx} , wartości najbardziej zbliżone do eksperymentalnych otrzymano dla funkcjonału PBE i PBE-D3. W przypadku atomu węgla C_{xx} wartość przesunięcia chemicznego korespondująca najlepiej z danymi eksperymentalnymi została otrzymana dla PBE-D3/6-311++G(2d,2p). W przypadku atomu węgla C_x najbardziej zbliżone wartości przesunięć chemicznych do eksperymentalnych, otrzymano jako rezultat obliczeń PBE-D3/6-311++G(3df,3pd). Jak już wspomnieliśmy, w pochodnych *N*-tlenków chinoliny obserwujemy wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT). Dla omawianych pochodnych oznaczonych na Rysunku 1 jako **1**, **2**, **7**, **9** i **12** zostały wykonane symulacje w stanie wzbudzonym. Zastosowano w tym celu teorię funkcjonału gęstości zależną od czasu (obliczenia TD-DFT), funkcjonał PBE i bazę funkcyjną def2-TZVP. Pochodne do badań zostały wybrane w taki sposób, aby:

- i) reprezentowały trzy typy wiązań wodorowych (Rys. 1) obecne w omawianej grupie 12 pochodnych *N*-tlenków chinoliny (związki 1, 9 i 12);
- ii) zawierały elektronodonorowe podstawniki (związek 2)
- iii) zawierały różne typy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (związek 7).

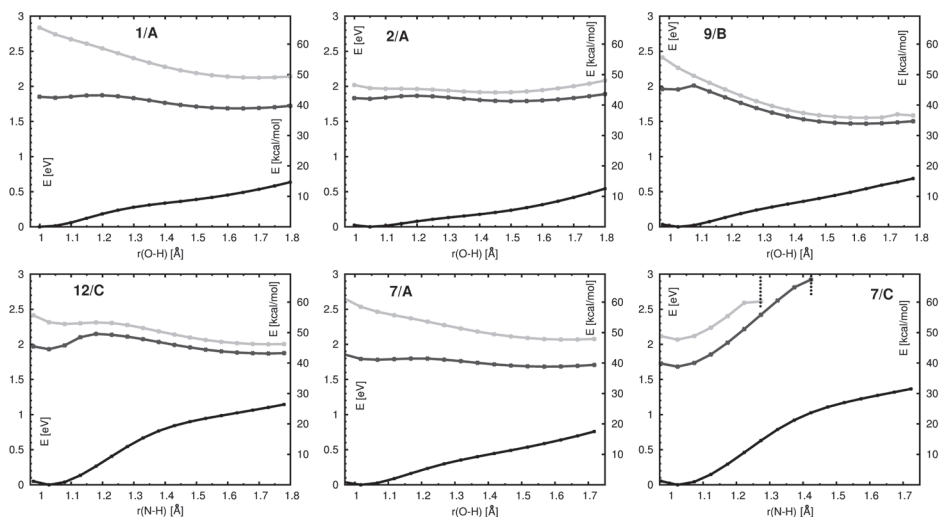
Otrzymane wartości energii przejścia z $S_0 \rightarrow S_1$ zostały zestawione w Tabeli 2. Jak pokazano, otrzymane energie są raczej w wąskim zakresie od 2.79 do 3.00 eV. Związek **1** został potraktowany jako związek referencyjny. Najniższe energie zostały otrzymane dla związków **7** i **12**. Związki te zawierają grupę amidową połączoną z pierścieniami aromatycznymi. Podobnie można wyjaśnić wartość energii przejścia w związku **9**, który zawiera grupę karboksylową. Wartość energii przejścia dla tego związku wynosi 2.90 eV. W związku **2** pierścień fenolowy został podstawiony grupą nitrową, co dało energię przejścia 2.95 eV. Tak więc widzimy, że podstawienie grupą nitrową miało najmniejszy wpływ na wartość energii przejścia. Jednak, jak pokazano w Tabeli 2, obecność grupy nitrowej spowodowała duże zmiany w obliczonym

przesunięciu Stokesa. Dla związków **9** i **12**, w których występują WWW typu B i C wartość przesunięcia Stokesa jest największa.

Tabela 2. Rezultaty obliczeń TD-DFT (na poziomie obliczeniowym PBE/def2-TZVP z przybliżeniem Tamm-Dancoff'a). Energie przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow T_1$ oraz oszacowane przesunięcia Stokesa dla związków **1**, **2**, **7**, **9** i **12**

Table 2. Results of the TD-DFT simulations (at the PBE/def2-TZVP within Tamm-Dancoff approximation). Vertical excitation energies for the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow T_1$ transitions and estimated Stokes shifts in molecules of **1**, **2**, **7**, **9** and **12**

Związek	$S_0 \rightarrow T_1$ [eV]	$S_0 \rightarrow S_1$ [eV]	Przesunięcie Stokesa [cm ⁻¹]
1	2,02	3,00	17800
2	1,96	2,95	10600
7	1,99	2,79	17900
9	2,17	2,90	19200
12	2,14	2,83	19000

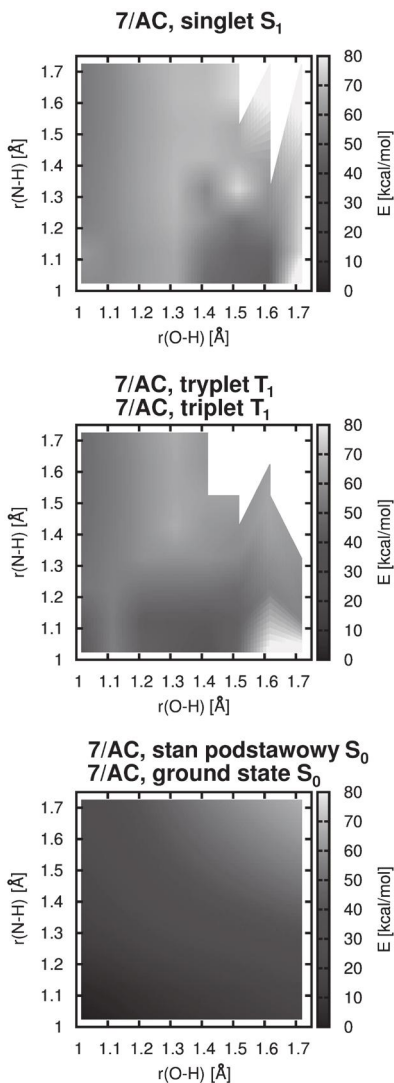


Rysunek 7. Powierzchnie energii potencjalnej dla ruchu proton w mostkach wodorowych związków **1**, **2**, **7**, **9** i **12**. Czarna linia – stan podstawowy S_0 , ciemnoszara – stan wzbudzony trypletowy T_1 , jasnoszara – singletowy S_1 . Typ wiązania wodorowego według Rysunku 1 oznaczono literowo. Dla mostka **7/C** przerywaną linią zaznaczono dysocjację wiązania N-O. Rys. na podstawie [12] za zgodą AIP

Figure 7. Potential energy surfaces for the proton motion in the hydrogen bridges of the compounds **1**, **2**, **7**, **9** and **12**. Black line – ground state S_0 , dark grey – triplet T_1 , light grey – singlet S_1 . The kind of the hydrogen bond is indicated according to the Figure 1. For the **7/C** bridge, dotted lines indicate points of the N-O bond breaking. Figure adapted from [12] with permission of AIP

Jak pokazano na Rysunku 7, we wszystkich analizowanych pochodnych *N*-tlenków chinoliny obserwuje się występowanie zjawiska ES IPT w stanie singletowym S_1 . Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że związki te w stanie S_1 posiadają bardzo

niską, bądź też nie posiadają bariery energetycznej. Spośród badanych *N*-tlenków, związki **1** i **9** posiadają najgłębsze minimum energetyczne po stronie atomu akceptora w stanie S_1 . W przypadku związku **2** powierzchnia energii potencjalnej jest płaska, co skutkuje silną delokalizacją protonu w mostku wodorowym. Związek **12** jest najmniej podatny na zjawisko ESIPT, co wynika z faktu, że WWW jest typu N-H...O, a nie O-H...O jak w przypadku pozostałych molekuł.



Rysunek 8. 2D PES dla ruchu protonu w dwóch mostkach wodorowych (typu A i C) związku 7 w stanie podstawowym i pierwszych wzbudzonych: singletowym i trypletowym. Białe obszary oznaczają rejon rozpadu cząsteczki (dysocjacji wiązania N-O)

Figure 8. 2D PES for the proton motion in the two hydrogen bridges (type A and C) of the compound 7 in the ground state, the first triplet and singlet excited states. Empty spaces in the excited state PES denote regions of molecule break-up (dissociation of the N-O bond)

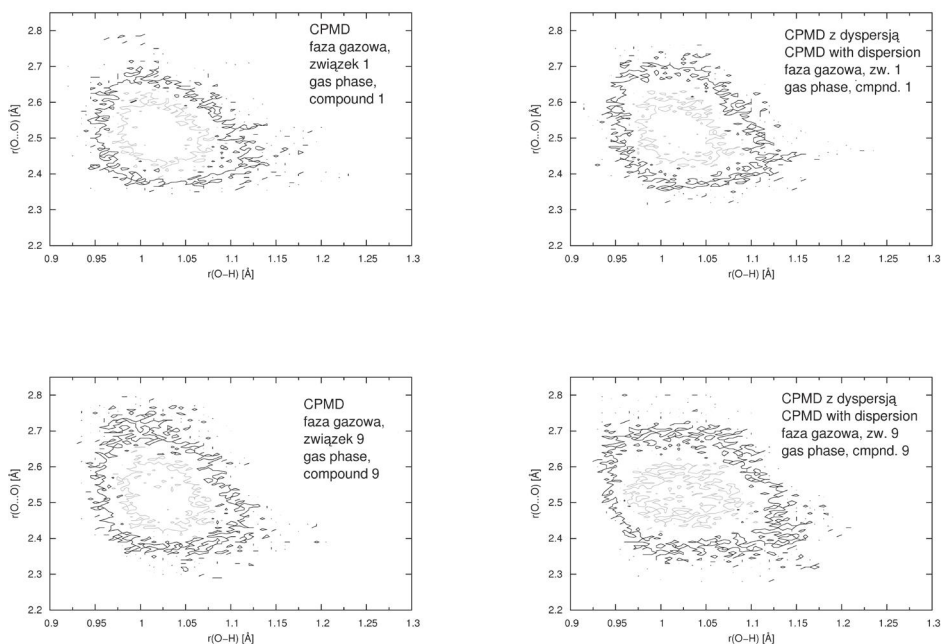
Interesujący jest związek 7, który zawiera dwa (konkurujące ze sobą) WWW typu A i C. Jak wynika z wykonanych symulacji, za obecność efektu ESIPT odpowiada obecność WWW typu A. W przypadku próby przeniesienia protonu w obrębie wiązania typu C obserwujemy fotolizę cząsteczki: dysocjację wiązania N-O, a także rozerwanie wiązań wodorowych z uwolnieniem atomów wodoru i utworzeniem cząsteczki wody. W sposób graficzny, opisane powyżej własności związku 7 zostały zilustrowane na Rysunku 8.

2. ZASTOSOWANIE METODY CPMD W BADANIACH WŁAŚCIWOŚCI DYNAMICZNYCH WEWNĄTRZCZĄSTECzkOWYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH W WYBRANYCH N-TLENKACH POCHODNYCH CHINOLINY

Symulacje metodą Cara i Parrinello [10] dla trzech wybranych pochodnych N-tlenków chinoliny (Rysunek 2) zostały wykonane w dwóch stanach skupienia:

- i) w fazie gazowej
- ii) w fazie krystalicznej

Wykonywanie symulacji w różnych stanach skupienia jest cennym źródłem wiedzy o np. wpływie otoczenia na parametry fizyko-chemiczne badanych układów, w naszym przypadku na właściwości WWW. Symulacje metodami dynamiki *ab initio* pozwalają nie tylko na śledzenie ewolucji parametrów metrycznych układu w funkcji czasu, ale także struktury elektronowej i właściwości spektroskopowych. Zastosowana metoda opisuje jądra atomowe w sposób klasyczny, natomiast skwantowana jest struktura elektronowa, co pozwala na prześledzenie ścieżki reakcji przeniesienia protonu, jak ma to miejsce w omawianych pochodnych [27, 24]. W naszych badaniach skupiliśmy się przede wszystkim na analizach zmian parametrów metrycznych, zwłaszcza WWW w funkcji czasu, w skali pikosekundowej. Drugim elementem badań było odtworzenie właściwości spektroskopowych badanych związków, poprzez symulację widm mocy i porównanie ich z danymi eksperymentalnymi [2, 3, 28] – rezultaty tych badań znaleźć można w pracach [27, 24]. W tym rozdziale skupimy się przede wszystkim na omówieniu wyników symulacji CPMD dla związków oznaczonych jako 1 i 9 na Rysunku 2. W celu uwzględnienia słabych oddziaływań i ich wpływu na właściwości WWW, symulacje były wykonywane z poprawkami dyspersyjnymi zaproponowanymi przez Stefana Grimme [29], jak również bez ich uwzględnienia. Na Rysunku 9 zostały przedstawione rozkłady gęstości prawdopodobieństwa dla odległości O-H i O...O badanych mostków wodorowych w molekułach izolowanych.

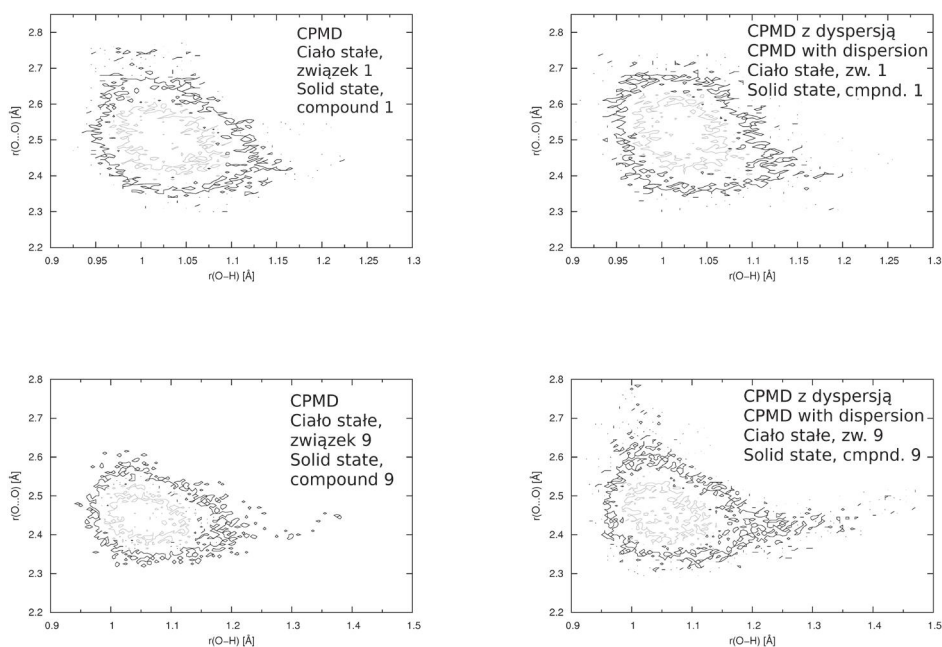


Rysunek 9. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa dla odległości O-H i O...O uzyskany jako wynik symulacji w fazie gazowej dla N-tlenku 8-hydroksychinoliny (**1**) i N-tlenku 2-karboksychinoliny (**9**) – lewy panel: symulacje FPMD, prawy panel: symulacje z uwzględnieniem poprawek dyspersyjnych według S. Grimme’go. Wartości izokonturów: wewnętrzny -15 \AA^{-2} ; zewnętrzny -5 \AA^{-2} . Rysunek na podstawie [27] za zgodą Springer Nature

Figure 9. Joint probability density for the O-H and O...O distances obtained as a result of gas phase simulations of 8-hydroxyquinoline N-oxide (**1**) and 2-carboxyquinoline N-oxide (**9**) within classical nuclear dynamics (FPMD) (left panel) and within inclusion of dispersion effects according to S. Grimme (right panel). Probability density isocontours: inner -15 \AA^{-2} ; outer -5 \AA^{-2} . Figure adapted from [27] with permission of Springer Nature

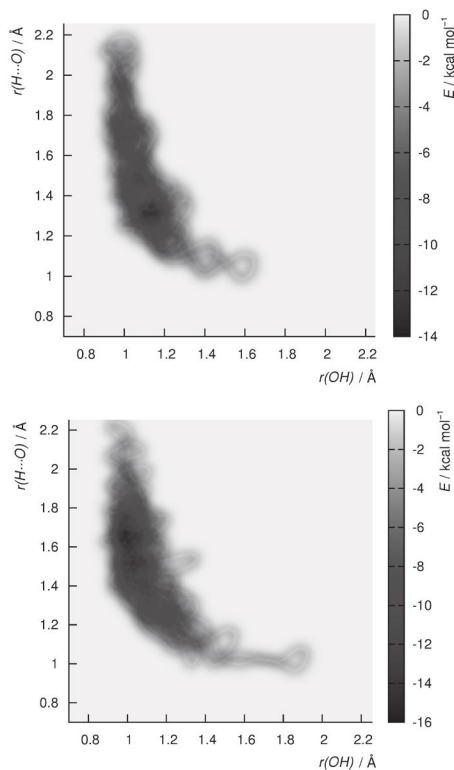
W przypadku obu analizowanych związków proton jest zlokalizowany po stronie atomu donora. W elektronowym stanie podstawowym i w kilkunastopikosekundowej skali symulacji nie zaobserwowaliśmy zjawiska przeniesienia protonu (co jest również zgodne z naszymi oczekiwaniami, gdyż analizując otoczenie chemiczne atomu akceptora – zwłaszcza uwzględniając teorię kwasów i zasad Lewisa, zauważyć można że konieczna jest modyfikacja otoczenia chemicznego atomu akceptora poprzez wprowadzenie odpowiednich podstawników). W przypadku związku **1**, proton w mostku wodorowym jest bardziej labilny, gdyż zaobserwowaliśmy krótkie „kontakty” z atomem akceptorowym. Oba badane wiązania wodorowe zostały zakwalifikowane jako silne według pomiarów krystalograficznych. Dla związku **1** zmierzona eksperymentalnie odległość O...O wynosi 2.477 \AA [30], natomiast dla związku **9** jest ona równa 2.435 \AA [31]. Porównując rezultaty symulacji wykonanych z uwzględnieniem słabych oddziaływań z wynikami symulacji, gdzie takie oddziaływania nie zostały uwzględnione, nie obserwujemy znaczących różnic. W przypadku

uwzględnienia słabych oddziaływań, widzimy, że w związku **1** skróceniu uległa odległość O...O, natomiast długość wiązania O-H nie uległa znaczącym zmianom. W przypadku związku **9**, skróceniu uległa odległość O...O, natomiast wiązanie O-H zostało wydłużone w porównaniu do rezultatów symulacji, gdzie poprawki Grimme'go nie zostały uwzględnione. Obserwowane różnice w dynamice mostków wodorowych wynikają najprawdopodobniej z budowy chemicznej analizowanych związków. Analizując Rysunek 2 stwierdzimy, że WWW w związku pierwszym jest dość „sztywne”, gdyż utworzony *quasi*-pierścień znajduje się pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. W przypadku związku **9**, WWW zostało utworzone przez grupę karboksylową i wiązanie N→O, a zatem nie jest ono „usztynwione” bezpośrednio przez pierścienie aromatyczne (lecz może być usztynwione przez efekt RAHB, obecny też w **1**). Symulacje w fazie krystalicznej pozwoliły nam na przeanalizowanie wpływu otoczenia i międzycząsteczkowych oddziaływań na właściwości WWW. Na Rysunku 10 zostały przedstawione rezultaty tych symulacji.



Rysunek 10. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa dla odległości O-H i O...O uzyskany jako wynik symulacji w fazie krystalicznej dla *N*-tlenku 8-hydroksychinolini (**1**) i *N*-tlenku 2-karboksychinolini (**9**) – lewy panel: symulacje FPMD, prawy panel: symulacje z uwzględnieniem poprawek dyspersyjnych. Wartości izokonturów: wewnętrzny –15 Å⁻²; zewnętrzny –5 Å⁻². Rysunek na podstawie [27] za zgodą Springer Nature

Figure 10. Joint probability density for the O-H and O...O distances obtained as a result of the crystalline phase simulations of 8-hydroxyquinoline N-oxide (**1**) and 2-carboxyquinoline N-oxide (**9**) within classical nuclear dynamics (FPMD) (left panel) and within inclusion of dispersion effects (right panel). Probability density isocontours: inner—15 Å⁻²; outer—5 Å⁻². Figure adapted from [27] with permission of Springer Nature



Rysunek 11. Powierzchnie energii swobodnej wyznaczone metodą metadynamiki opartej na przebiegach CPMD w fazie gazowej. Panel górny – związek **1**, panel dolny – związek **9**. Rysunek na podstawie [27] za zgodą Springer Nature

Figure 11. Free energy surfaces reproduced by the CPMD-based metadynamics methods in the gas phase. Compound **1** – top graph, compound **9** – bottom graph. Figure adapted from [27] with permission of Springer Nature

Symulacje CPMD w fazie krystalicznej wykazały, że właściwości dynamiczne mostka wodorowego, w przypadku związku **1** nie zależą w znaczący sposób od obecności, bądź też braku otoczenia chemicznego. W czasie 12 ps symulacji CPMD widoczne były tylko krótkie „kontakty” protonu z atomem akceptorowym. Natomiast porównując Rysunki 9 i 10, widzimy, że w fazie krystalicznej efekty dyspersyjne mają wpływ na dynamikę mostka wodorowego. Zauważyć możemy nieznaczne skrócenie odległości międzyatomowej O...O, natomiast widoczne jest wydłużenie wiązania O-H. Natomiast w przypadku związku **9**, w czasie trwania symulacji CPMD zostało zaobserwowanych wiele krótkich „kontaktów” protonu z atomem akceptora. Proton jest zlokalizowany po stronie donora, ale jest bardziej labilny, niż w związku **1**. Również w przypadku związku **9**, uwzględnienie dyspersji spowodowało zmiany w parametrach metrycznych atomów tworzących mostek wodorowy. Zwłaszcza jest to widoczne dla wiązania O-H, które zostało znacznie wydłużone. Uwzględnienie efektów dyspersyjnych w czasie symulacji w fazie krystalicznej, wskazało na

większą delokalizację protonu w obu analizowanych mostkach wodorowych. Dla omawianych molekuł **1** i **9**, wykonaliśmy również symulacje metodą metadynamiki [11]. W rezultacie otrzymaliśmy 2D mapy profili energii swobodnej (Rys. 11). Jako zmienne kolektywne wybraliśmy do obliczeń $r(\text{O-H})$ i $r(\text{H}\dots\text{O})$, a zatem odległości donor-proton i proton-akceptor w mostku wodorowym. Jak wynika z Rysunku 11, w obu związkach zaobserwować można krótkotrwałe przeniesienia protonu na stronę atomu akceptora, co związane jest z utratą energii swobodnej o około 6-8 kcal/mol. W przypadku związku **1** bariera energetyczna wynosi 14 kcal/mol, natomiast dla związku **9**, otrzymaliśmy wartość 16 kcal/mol. Zastosowanie metody metadynamiki pozwoliło na dokładniejszy opis profili energii swobodnej związków o wyższych barierach energetycznych i jest to niewątpliwa przewaga tej metody nad dynamiką CPMD, która próbuje okolice przestrzeni fazowej dostępne „termicznie” i nie jest zdolna do efektywnego przekraczania wysokich barier energetycznych.

W przypadku związku **12**, nie zaobserwowano znaczących różnic w dynamice mostka wodorowego, porównując rezultaty symulacji wykonanych w fazie gazowej i krystalicznej [24]. Uwzględnienie dyspersji również nie wpłynęło w znaczący sposób na parametry metryczne mostka wodorowego. W czasie trwania symulacji CPMD w fazie gazowej, odległość pomiędzy atomami N...O zawierała się w przedziale 2.45 Å-2.9 Å. Długość wiązania N-H, nie zmieniała się natomiast w sposób znaczący i oscylowała pomiędzy 0.95 Å a 1.11 Å. Jako rezultat symulacji w fazie krystalicznej otrzymano dla odległości międzyatomowej N...O wartości zawierające się w przedziale od 2.45 Å a 2.85 Å. Natomiast długość wiązania N-H oscylowała w zakresie od 0.96 Å do 1.12 Å.

PODSUMOWANIE

W niniejszym artykule przedstawiliśmy pokrótce rezultaty naszych badań nad *N*-tlenkami pochodnych chinoliny. Uwzględniono dwanaście struktur o trzech typach wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Statyczne metody obliczeniowe (rachunek zaburzeń MP2, teoria DFT) umożliwiły oszacowanie energii WWW, przy czym dla niektórych podstawionych pochodnych widoczne są ograniczenia metody porównującej konformer „otwarty” i „zamknięty”. Zaobserwowano zróżnicowanie zmienności aromatyczności (według indeksu HOMA) przy przeniesieniu protonu w zależności od rodzaju pierścienia i od typu WWW. Zastosowane poziomy obliczeniowe dobrze oddają parametry NMR, w tym odekranowanie protonów mostkowych. Obliczenia TD-DFT dla stanów wzbudzonych pokazały częste występowanie zjawiska ESİPT w badanych pochodnych. Natomiast dopiero rezultaty symulacji metodami dynamiki molekularnej Cara-Parrinello oraz metadynamiki pokazały, że mimo braku zjawisk przeniesienia protonu w podstawowym stanie elektronowym stopień delokalizacji protonu jest zróżnicowany w opisywanym zbiorze związków. Wyniki badań obliczeniowych pokazały, że *N*-tlenki pochodnych

chinoliny to związki ciekawe z punktu widzenia badań wiązania wodorowego, także w elektronowych stanach wzbudzonych.

PODZIĘKOWANIA

A.J. i J.J.P. pragną podziękować Narodowemu Centrum Nauki (NCN) za wsparcie finansowe badań w ramach grantu o numerze UMO-2011/03/B/ST4/00699. A.J. i J.J.P. pragną również podziękować centrom obliczeniowym: Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu (WCSS), Akademickiemu Centrum Komputerowemu CYFRONET w Krakowie, Centrum Informatycznemu Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (TASK) oraz Interdyscyplinarnemu Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM) w Warszawie za czas obliczeniowy, a także archiwizację danych i wszelką pomoc w trakcie wykonywanych obliczeń.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, P.E. Hansen, *J. Mol. Struct.*, 1997, **189-199**, 436.
- [2] T. Dziembowska, M. Szafran, E. Jagodzińska, I. Natkaniec, A. Pawlukoć, J. S. Kwiatkowski, J. Baran, *Spectrochim. Acta Part A*, 2003, **59**, 2175.
- [3] J. Spanget-Larsen, B.K.V. Hansen, P.E. Hansen, *Chem. Phys.*, 2011, **389**, 107.
- [4] P.E. Hansen, J. Spanget-Larsen, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1018**, 8.
- [5] L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [6] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O.A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6383.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- [9] A. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- [10] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 2471.
- [11] A. Laio A.M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**, 12562.
- [12] K. Błaziak, J.J. Panek, A. Jezierska, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 034301.
- [13] M. Jabłoński, A. Kaczmarek, A.J. Sadlej, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10890.
- [14] K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, B. Kirchner, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 9529.
- [15] C.-L. Sun, C.-S. Wang, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2010, **956**, 38.
- [16] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- [19] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650.
- [20] F.R. Stermitz, C.C. Wei, C.M. O'Donnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2745.
- [21] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford 1990.
- [22] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 3839.
- [23] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9747.
- [24] A. Jezierska, *J. Mol. Model.*, 2015, **21**, 47.

-
- [25] R. Kamiński, W. Schilf, O. Cmoch, T. Dziembowska, K. Woźniak, *J. Phys. Org. Chem.*, 2009, **22**, 857.
- [26] A. Jezierska, J.J. Panek, A. Koll, *Chem. Phys. Chem.*, 2008, **9**, 839.
- [27] J.J. Panek, K. Błaziak, A. Jezierska, *Struct. Chem.*, 2016, **27**, 65.
- [28] T. Dziembowska, M. Szafran, *Rocz. Chem. Ann. Soc. Chim. Polonarum*, 1974, **48**, 1687.
- [29] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787.
- [30] R. Desiderato, J.C. Terry, G.R. Freeman, H.A. Levy, *Acta Cryst.*, 1971, **27**, 2443.
- [31] T. Steiner, A.M.M. Schreurs, M. Lutz, J. Kroon, *Acta Cryst. C*, 2000, **56**, 577.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 lutego 2019 roku

TEORETYCZNE BADANIA KATALIZATORA
CrO_x/SiO₂

THEORETICAL STUDIES OF THE CrO_x/SiO₂ CATALYST

Maciej Gierada,* Jarosław Handzlik

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska*

**e-mail: maciej.gierada@pk.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Modelowanie katalizatorów heterogenicznych
2. Krótki przegląd najnowszych badań teoretycznych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Maciej Gierada w roku 2014 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej tej uczelni. Jego zainteresowania naukowe związane są z zastosowaniem metod obliczeniowych chemii kwantowej w symulowaniu reakcji zachodzących w złożonych układach molekularnych.



 <https://orcid.org/0000-0003-3740-4394>

Dr hab. inż. Jarosław Handzlik w roku 1993 ukończył studia na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Obecnie jest profesorem nadzwyczajnym Politechniki Krakowskiej, pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej tej uczelni. Specjalność – kataliza, chemia teoretyczna.



 <https://orcid.org/0000-0002-1517-4738>

ABSTRACT

The Phillips $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst is one of the most commonly used system in the industrial production of high-density polyethylene (HDPE). This system has been extensively studied since decades, mainly by means of experimental techniques. However, the progress in determination of the nature of the chromium sites and understanding of surface reactions occurring has been rather not satisfying and many issues are still under debate. Among others, structure of the chromium oxide species on the surface of the reduced catalyst is not well defined. Likewise, the mechanism of the catalyst reduction and active site formation is not well established.

Many experimental studies indicate that chromium exists on the surface of amorphous silica in a wide variety of different forms including monomeric, dimeric and polymeric species. Different oxidation states are also possible, as Cr(VI), Cr(V), Cr(IV), Cr(III), Cr(II) were detected. There is a general consensus that Cr(VI) dominates at the surface after the catalyst preparation, while Cr(II) and Cr(III) are mainly formed after contact with a reducing agent, like ethylene or CO. Nevertheless, the detailed structure of these oxide species, as well as the active sites, is still strongly discussed. As experimental studies do not show a clear picture about the nature of silica-supported chromium catalyst, very helpful can be computational approach which can provide complementary information, not accessible by experimental techniques.

In this short review we summarize the recent progress in the field of the Phillips ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) catalyst focusing on the most relevant theoretical papers that were published within last couple of years. We also highlight the need of applying advanced models if realistic theoretical description of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ system is to be achieved. Additionally, different computational approaches in modeling of heterogenous catalysts are discussed.

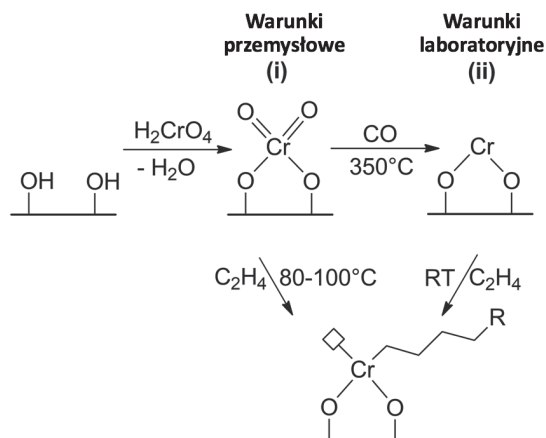
Keywords: chromium, silica, Phillips catalyst, ethylene, polymerization, modelling
Słowa kluczowe: chrom, krzemionka, katalizator Phillipsa, etylen, polimeryzacja, modelowanie

WPROWADZENIE

Tlenkowe formy chromu osadzone na powierzchni amorficznej krzemionki ($\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$) stanowią efektywny układ katalityczny powszechnie stosowany w przemyśle chemicznym. Tego typu katalizator wykazują aktywność między innymi w reakcji dehydroizomeryzacji i odwodornienia alkanów [1–4], utleniającego odwodornienia węglowodorów w obecności O_2 [5, 6] oraz CO_2 [7–9], jak również w licznych reakcjach selektywnego utleniania [10–14]. Niemniej, układ $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ znalazł główne zastosowanie jako katalizator niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu prowadzącej do otrzymania polietylenu wysokiej gęstości (ang. *high-density polyethylene*, HDPE), polimeru, który jest powszechnie stosowany m.in. do produkcji opakowań [1, 10, 15–22]. W kontekście wspomnianej reakcji układ ten zwykle nazywać się katalizatorem Phillipsa [18]. Szacuje się, że 40–50% światowej produkcji HDPE jest związane z tym katalizatorem [23], przy rocznej produkcji liniowego polietylenu (HDPE i LLDPE – ang. *linear low-density polyethylene*) wynoszącej około 60×10^9 kg [24]. Pokazuje to, jak ważny jest to układ katalityczny.

Powszechne zastosowanie katalizatora Phillipsa w polimeryzacji etylenu jest związane z tym, że w przeciwieństwie do innych układów aktywnych w tej reakcji (np. katalizatory Zieglera-Natta lub układy metalocenowe) nie wymaga on obecności kokatalizatorów [10, 16–20, 25, 26]. Co więcej, jego preparatyka jest prosta. W trakcie osadzania fazy aktywnej na nośniku (najczęściej metodą impregnacji) dochodzi do reakcji pomiędzy grupami silanolowymi obecnymi na powierzchni amorficznej krzemionki a źródłem chromu, np. octanem chromu(III) [10, 17, 25]. Po przeprowadzeniu wysokotemperaturowej kalcynacji w atmosferze utleniającej na powierzchni obecne są głównie zdyspergowane formy Cr(VI) [4, 8, 10, 17, 27–31]. Dodatkowo, podczas tego etapu dochodzi do dehydroksylacji powierzchni na skutek kondensacji grup silanolowych. W kolejnym etapie, formy Cr(VI) przekształcają się w aktywne katalitycznie zredukowane formy tlenkowe Cr, będące właściwymi prekursorami centrów aktywnych. Można to osiągnąć na dwa sposoby, które pod względem jakości otrzymywanego polietylenu są równoważne [25]:

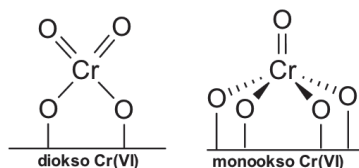
- Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się reakcji z etylenem w około 100°C . Po tzw. okresie indukcji, kiedy następuje redukcja form Cr(VI), generowane są centra aktywne i rozpoczyna się polimeryzacja (Rys. 1 i). Podczas tego etapu powstają również ubocznie tlenowe produkty transformacji etylenu. Ta droga przemian jest charakterystyczna dla procesów przemysłowych.
- Zsyntezowany układ katalityczny poddaje się wstępnej redukcji z zastosowaniem CO, co prowadzi głównie do powstania form Cr(II). Tak wstępnie zredukowany katalizator wykazuje aktywność w polimeryzacji etylenu w temperaturze pokojowej, a okres indukcji ulega znaczącemu skróceniu (Rys. 1 ii). Jest to częsty sposób postępowania w badaniach laboratoryjnych.



Rysunek 1. Schemat preparatyki i aktywacji katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. Dla lepszego zobrazowania, przyjęto H_2CrO_4 jako źródło chromu. W praktyce stosuje się zwykle sole, np. octan chromu(III) [10, 17, 25]. Adapted with permission from ref. [25], Copyright© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Figure 1. Preparation and activation of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst. For better visualization H_2CrO_4 is considered as a source of chromium. In fact, usually Cr salts are used, e.g. chromium(III) acetate [10,17,25]. Adapted with permission from ref. [25], Copyright© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Od odkrycia właściwości katalitycznych układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ w latach 50. XX wieku [32] wiele pracy włożono w ustalenie struktury form powierzchniowych chromu oraz mechanizmu polimeryzacji etylenu. Na powierzchni katalizatora obecne są różne formy Cr: utlenione – Cr(VI) [1–6, 8, 10, 17, 27, 28–30, 33–35] oraz zredukowane: Cr(II), Cr(III) i niewielkie ilości Cr(V) [1, 3, 6, 11, 29, 36–40]. Na podstawie badań z zastosowaniem metody UV-Vis DRS [8–10, 29, 36, 41–46] postuluje się, że Cr(VI) występuje na powierzchni w formie monomerycznej, dimerycznej i polimerycznej. Przy małych zawartościach chromu formy monomeryczne dominują na powierzchni lub są jedynymi typami centrów [5, 6, 13, 14, 17, 27–30, 45, 47–50]. Obecnie uważa się, że są to formy diokso Cr(VI) o geometrii pseudo-tetraedrycznej (Rys. 2) [1–6, 8, 10, 17, 27–30, 33, 34]. W ostatniej dekadzie proponowano również występowanie będących w mniejszości form monookso Cr(VI) [27–29, 33–35]. Ostatnio jednak pokazano [51, 52], że wyniki badań spektroskopowych układu Cr(VI)/SiO_2 mogą być wytłumaczone wyłącznie w oparciu o formę diokso Cr(VI), w szczególności dla katalizatorów o dużym stopniu dyspersji fazy aktywnej.



Rysunek 2. Monomeryczne formy tlenkowe Cr(VI) na powierzchni katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$
 Figure 2. Monomeric Cr(VI) oxide species on the surface of the $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania katalizatorem $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, co potwierdza liczba artykułów w tym temacie [12, 24, 31, 37, 51–74] autorstwa czołowych światowych zespołów badawczych, opublikowanych w latach 2015–2018 w najlepszych czasopismach naukowych z dziedziny katalizy i pokrewnych. Wiele spośród tych prac jest albo ściśle pracami obliczeniowymi, albo zawierają część teoretyczną będącą uzupełnieniem badań doświadczalnych. Celem niniejszego opracowania jest krótka prezentacja najnowszych wyników teoretycznych dotyczących katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, w wielu przypadkach z odniesieniem do rezultatów badań eksperymentalnych.

1. MODELOWANIE KATALIZATORÓW HETEROGENICZNYCH

Jako że badania eksperymentalne nie dostarczają pełnej wiedzy o naturze katalizatora Phillipsa, bardzo pomocne może być podejście teoretyczne. Umożliwia ono uzyskanie komplementarnych informacji o strukturze i reaktywności form powierzchniowych, nieosiągalnych przy zastosowaniu metod eksperymentalnych. Często również ułatwia interpretację danych doświadczalnych. Studia teoretyczne mogą być zatem traktowane jako uzupełnienie badań eksperymentalnych, jako kolejna metoda analizy badanego układu/zjawiska/procesu. Modelowanie komputerowe umożliwi bezpośrednią charakterystykę mechanizmów reakcji, gdyż każdy etap badanego procesu może być analizowany osobno i niezależnie, co często jest nieosiągalne w przypadku badań eksperymentalnych. Niemniej, istotną kwestią jest wybór odpowiedniej metody obliczeniowej oraz modelu układu. Nieadekwatny dobór któregoś z tych dwóch elementów może prowadzić do otrzymania wyników o małym znaczeniu lub zupełnie bezwartościowych.

Teoretyczne badania procesów zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych wciąż stanowią duże wyzwanie, gdyż wymagają zastosowania uproszczeń zarówno na gruncie teorii jak i stosowanego modelu powierzchni. Wyróżnia się dwa różne sposoby modelowania powierzchni ciał stałych. W pierwszym z nich stosuje się tzw. modele klasterowe [20, 53, 58, 65, 66, 72, 75–80]. W podejściu tym wycina się skończony fragment układu, który ma reprezentować powierzchnię. Oznacza to, że zakłada się *a priori* lokalny charakter oddziaływań w pobliżu centrum aktywnego. Pewnym problemem jest tutaj opis atomów peryferyjnych. Najczęściej zerwane wiązania wysyca się atomami wodoru. Modele klaste-

rowe są stosunkowo często stosowane w badaniach mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni katalizatorów heterogenicznych. Warto jednak zaznaczyć, iż w przeszłości, a w szczególności w kontekście katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$, zwykle stosowano bardzo małe modele klasterowe, zbudowane z co najwyżej kilku atomów krzemu [20, 53, 58, 65, 66, 72, 75, 77–80]. Prosty model klasterowy nie oddaje jednak w pełni złożoności powierzchni oraz heterogeniczności centrów aktywnych [17, 23].

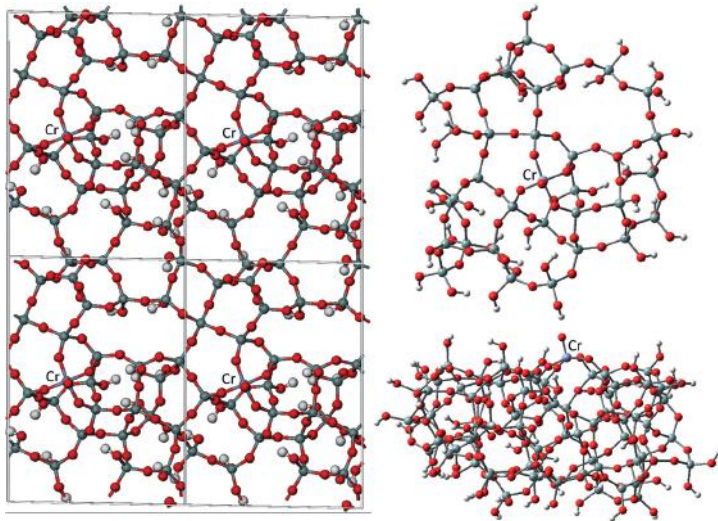
Inny sposób teoretycznego opisu powierzchni ciał stałych opiera się na zastosowaniu modeli periodycznych [63, 64, 76, 81–83]. W tym przypadku, definiuje się komórkę elementarną, którą następnie powiela się z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych. Komórka elementarna musi być odpowiednio duża, aby uniknąć sztucznego oddziaływania pomiędzy badaną formą powierzchniową a jej periodycznym obrazem. Ponadto, rozmiar komórki elementarnej musi być również tak dobrany, aby modelowana powierzchnia nie była zbyt powtarzalna. Zaletą tego typu opisu układu jest uwzględnienie oddziaływań dalekozasięgowych i brak problemu atomów peryferyjnych. Jak dotąd, tylko w kilku pracach [33, 34, 63, 64, 84] zastosowano modele periodyczne do badania układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$.

W związku z sukcesywnym wzrostem mocy obliczeniowej komputerów możliwe staje się coraz dokładniejsze badanie teoretyczne złożonych układów. W przypadku badania heterogenicznych układów katalitycznych zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) jest obecnie standardem, gdyż metody DFT dostarczają wyniki o akceptowalnej dokładności przy umiarkowanym zapotrzebowaniu na moc obliczeniową. Oprócz odpowiednio dobranej metody istotny wpływ ma również model powierzchni stosowany w symulacjach komputerowych. W kontekście katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ dąży się do tego, aby stosowane modele uwzględniały heterogeniczność centrów aktywnych lub ich prekursorów, tak jak ma to miejsce w przypadku rzeczywistego katalizatora [17, 23, 33, 34, 84]. Można to osiągnąć stosując realistyczne modele amorficznej krzemionki [33, 34, 84]. Takim modelem jest na przykład model periodyczny opracowany przez Tielensa i współpracowników [85] z późniejszymi modyfikacjami [33, 86], model Ewinga [87] lub model Comasa-Vivesa [88].

2. PRZEGLĄD NAJNOWSZYCH BADAŃ TEORETYCZNYCH UKŁADU $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$

Biorąc pod uwagę różnorodność powierzchniowych form tlenkowych chromu na powierzchni krzemionki i amorficzny charakter tego nośnika, modelowanie układu $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ stanowi wyzwanie nawet dzisiaj. Tylko w nielicznych pracach teoretycznych stosowano zaawansowane modele amorficznej krzemionki, które adekwatnie opisują strukturę tego złożonego materiału. Guesmi i Tielens [34] na podstawie obliczeń DFT z zastosowaniem periodycznych modeli amorficznej krzemionki [89], pokazali że na powierzchni uwodnionej katalizatora $\text{Cr(VI)}/\text{SiO}_2$

można wyróżnić 3 rodzaje monomerycznych struktur. W niskich temperaturach stabilna jest hydroksylowa forma diokso Cr(VI). W wyższych temperaturach, typowych dla warunków pracy tego katalizatora, najstabilniejsze są formy diokso Cr(VI) oraz monookso Cr(VI) (Rys. 2). W innej pracy [33] modelowano powierzchnię tego katalizatora (Rys. 3) m.in. symulując warunki wysokotemperaturowej kalcynacji. Otrzymane wyniki wskazują, że stabilność różnych struktur Cr(VI) bardzo mocno zależy od ich lokalizacji na powierzchni krzemionki. Tym niemniej, tetraedryczna forma diokso Cr(VI) jest wyraźnie stabilniejsza termodynamicznie od formy monookso Cr(VI). Rezultaty te są zgodne ze wspomnianymi już późniejszymi pracami eksperymentalnymi [51, 52], sugerującymi że forma monookso Cr(VI) może nie być obecna w tym układzie katalitycznym. W kolejnej pracy [84] modelowano wiele potencjalnych struktur monomerycznych i dimerycznych chromu na różnym stopniu utlenienia z zastosowaniem modeli, które uwzględniają heterogeniczność centrów aktywnych. Wyniki wskazują, że formy monomeryczne Cr(VI) są stabilniejsze od form dimerycznych, stąd te pierwsze powinny dominować na powierzchni katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. W przypadku form dimerycznych wiele potencjalnych mieszaných stopni utlenienia jest możliwych, jednak finalnie redukcja prowadzi głównie do Cr(II) i Cr(III). W połączeniu z wynikami doświadczalnymi pokazano również, że w obecności H_2O wiązania Cr-O-Si mogą ulec hydrolizie, co prowadzi w efekcie do powstania nieaktywnej fazy Cr_2O_3 . Przy mniejszej zawartości H_2O możliwe jest reutlenianie Cr(II) do Cr(III).



Rysunek 3. Przykładowy model periodyczny (po lewej) oraz modele klasterowe (po prawej) układu Cr(VI)/ SiO_2 . Adapted with permission from ref. [33], Copyright© (2013) American Chemical Society

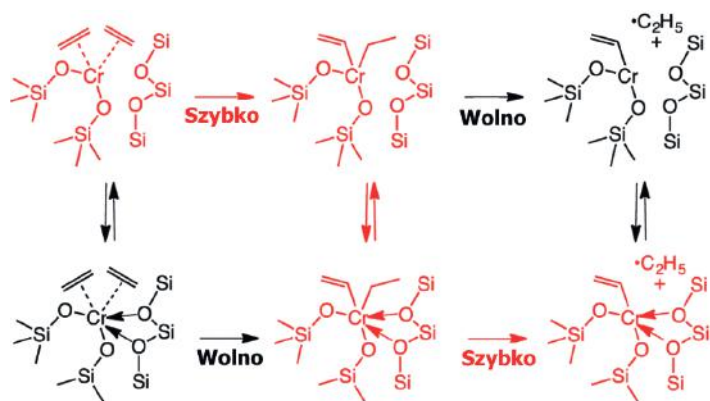
Figure 3. An example of a periodic (left-hand side of the figure) and cluster (right-hand side of the figure) models of the Cr(VI)/ SiO_2 system. Adapted with permission from ref. [33], Copyright© (2013) American Chemical Society

Po wytworzeniu zredukowanych form powierzchniowych chromu proces polimeryzacji etylenu następuje bardzo szybko. Ponadto, szacuje się, że zazwyczaj nie więcej niż 10% fazy zawierającej Cr jest aktywna katalitycznie [17, 23], chociaż większe wartości (10–30%) są również postulowane, w zależności od zastosowanej metody analizy i składu katalizatora [90]. Stąd, jednoczesne badania eksperymentalne mechanizmu redukcji i polimeryzacji stanowią duże wyzwanie [17, 23].

Zaskakująco niewiele opublikowano badań dotyczących samego mechanizmu redukcji katalizatora Phillipsa etylenem. Wczesne prace eksperymentalne Bakera i Carricka pokazały [91], że podczas reakcji Cr(VI) z różnymi olefinami powstają związki karbonylowe. Zaproponowali oni również mechanizm, który przebiega poprzez pośredni kompleks dioksachromacyklopentanowy. W przypadku zastosowania etylenu, jednym z postulowanych produktów tlenowych jest formaldehyd [91–93]. Niemniej, inne prace wskazują na powstawanie estrów [56, 57, 67], aldehydów/ketonów [56] lub oligomerów etylenu [92, 93]. Produkty utleniania etylenu mogą pozostać zaadsorbowane na powierzchni i wpływać na aktywność katalizatora w polimeryzacji etylenu [17, 23, 67, 94, 95]. W innej pracy pokazano [56], że produkty tlenowe mogą finalnie prowadzić do powstawania CO_2 i H_2O , jednak w temperaturach dużo wyższych niż typowe dla procesu polimeryzacji. Niedawne kompleksowe badania teoretyczne pokazują [96], że mechanizm redukcji podobny do tego opisanego przez Bakera i Carricka [91] jest najbardziej prawdopodobny spośród licznych analizowanych. Formaldehyd powstały jako pierwszy tlenowy produkt uboczny może ulegać utlenieniu na centrum Cr(VI) lub Cr(IV) do CO/CO_2 i H_2O , ewentualnie reagować z Cr(II), generując różne formy chromo-organiczne trudne do jednoznacznej identyfikacji doświadczalnej. Analizowano również sugerowane ostatnio na podstawie badań eksperymentalnych [57,67] przekształcenie formaldehydu do estru, jednak znalezione teoretycznie mechanizmy reakcji charakteryzują się zbyt wysokimi barierami aktywacji [96].

Na uwagę zasługuje fakt, że w większości mechanizmów polimeryzacji etylenu postulowanych do tej pory w literaturze zakłada się *a priori* istnienie na powierzchni krzemionki izolowanych form tlenkowych Cr(II) lub Cr(III) lub ich alkilowych/winyłowych pochodnych, nie tłumacząc reakcji prowadzących do ich wytworzenia z form Cr(VI) obecnych na powierzchni katalizatora po jego przygotowaniu.

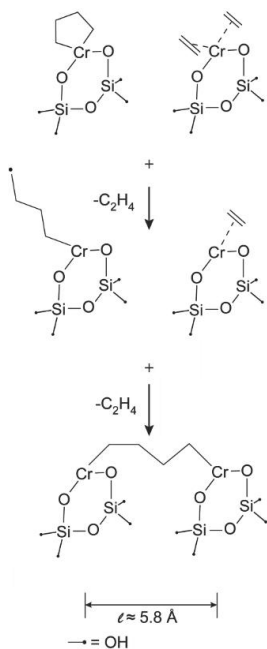
Ponieważ Cr(II) dominuje na powierzchni wstępnie zredukowanego katalizatora [1, 4, 10, 17, 20, 22, 23, 43], forma ta była powszechnie postulowana jako prekursor centrów aktywnych [17, 53, 58, 77–80, 97–103]. Zaproponowano liczne mechanizmy z jej udziałem, zachodzące z wytworzeniem acyklicznego [17, 53, 58, 78, 79, 103] (w szczególności karbenowego [17, 53, 78, 97–99, 102, 103]) lub cyklicznego [17, 53, 77, 78, 80, 100, 101] centrum aktywnego, gdzie chrom występuje formalnie na +2 lub +4 stopniu utlenienia. Rozpatrywano również mechanizm uwzględniający dimeryczną formę Cr(II) [80], jednak ta propozycja wydaje się być mniej prawdopodobna, biorąc pod uwagę wysoką aktywność katalizatorów o małej zawartości chromu [104].



Rysunek 4. Proponowany mechanizm generowania centrum aktywnego Cr(III)-CH=CH₂ jako efekt utleniającej addycji i następczego homolitycznego rozpadu wiązania Cr-C. Na czerwono zaznaczono preferowaną ścieżkę reakcji, uwzględniając rolę mostków siloksanowych w sferze koordynacyjnej Cr. Adapted with permission ref. [58], Copyright© (2016) American Chemical Society

Figure 4. A proposed mechanism of the Cr(III)-CH=CH₂ active site formation involving oxidative addition and subsequent homolytic Cr-C bond dissociation. Red color denotes more preferable pathway where the role of siloxane bridges is emphasized. Adapted with permission ref. [58], Copyright© (2016) American Chemical Society

Często postuluje się, zwłaszcza ostatnio, że centra aktywne polimeryzacji etylenu zawierają chrom na +3 stopniu utlenienia [58, 63, 66, 68, 69, 72, 74, 105–109]. Na szczególną uwagę zasługują najnowsze prace [58, 66, 68, 69], gdzie autorzy proponują homolityczny rozpad wiązania Cr-C jako potencjalny mechanizm inicjacji. Propozycje te są o tyle interesujące, iż dotychczas raczej nie zakładano, że mechanizm powstawania centrów aktywnych na katalizatorze Phillipsa może mieć charakter reakcji rodnikowej. W pracy [58] pokazano m.in., że bariera reakcji homolitycznego zerwania wiązania Cr-C w bis(alkilowej) formie Cr(IV), prowadząca do Cr(III)-CH=CH₂, może być obniżona, gdy centrum Cr oddziałuje z sąsiednimi mostkami siloksanowymi. Niemniej, obecność mostków Si-O-Si w sferze koordynacyjnej Cr podnosi barierę pierwszego etapu, tj. utleniającej addycji prowadzącej do bis(alkilowej) formy Cr(IV). Stąd, autorzy zaproponowali, że ligandy siloksanowe ulegają deokoordynacji i koordynacji (czerwona ścieżka na Rys. 4) w trakcie reakcji, modulując kinetykę procesu. Warto jednak zaznaczyć, że modele stosowane w pracy [58] są bardzo uproszczone i hipoteza ta powinna zostać zweryfikowana z użyciem bardziej zaawansowanych modeli układu CrO_x/SiO₂.



Rysunek 5. Mechanizm generowania dimerycznego centrum aktywnego jako efekt homolitycznego zerwania wiązania Cr-C w formie chromacyklopentanowej i następczej rekombinacji powstałego rodnika z sąsiednią formą Cr(II). Adapted with permission from ref. [69], Copyright© (2018) American Chemical Society

Figure 5. A proposed mechanism of the dimeric Cr(III) active site formation involving homolytic Cr-C bond dissociation in the chromacyclopentane species and subsequent recombination of the generated terminal radical with the neighboring Cr(II) oxide species. Adapted with permission from ref. [69], Copyright© (2018) American Chemical Society

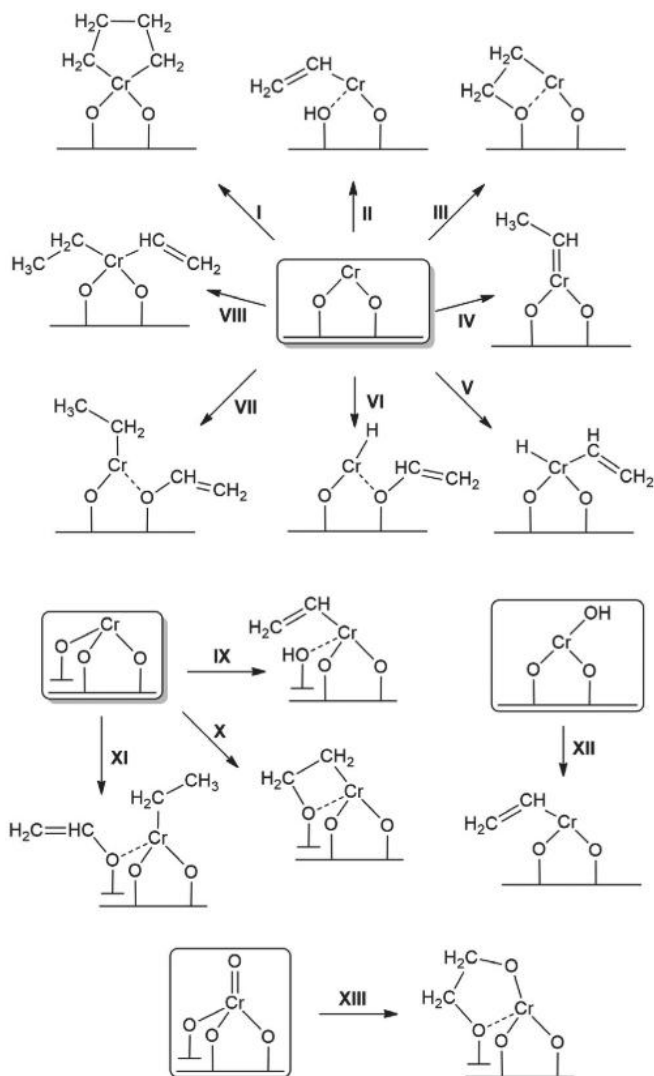
W kolejnej pracy badano przekształcenia kompleksu chromacyklopentanowego Cr(IV), który jest najbardziej uprzywilejowanym kinetycznie produktem utleniającej addycji etylenu do centrum Cr(II) [69]. W zakładanym mechanizmie, w pierwszym etapie dochodzi do wytworzenia terminalnego rodnika Cr(III)- $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ na drodze homolitycznego rozerwania wiązania Cr-C (Rys. 5). Jeżeli sąsiednia forma Cr(II) jest relatywnie blisko i ma wolną sferę koordynacyjną, rodnik ten może z nią rekombinować tworząc mostek alkilowy łączący dwie formy Cr(III). Obliczona w pracy [69] całkowita bariera aktywacji związana z zaproponowaną ścieżką reakcji wynosi 132 kJ mol^{-1} , co jest bliskie eksperymentalnie szacowanej wartości bariery aktywacji polimeryzacji etylenu (120 kJ mol^{-1}). Autorzy nie analizowali jednak mechanizmu dalszej propagacji lub terminacji. Ponadto, hipoteza ta nie tłumaczy dobrze wyników doświadczalnych [104, 110], wskazujących na wysoką aktywność katalityczną (w odniesieniu do ilości chromu na powierzchni) układów o bardzo niewielkiej zawartości chromu.

W wielu pracach teoretycznych analizowano jedynie wybrane mechanizmy reakcji stosując przy tym często odmienną metodę obliczeniową oraz różne modele

badanego układu. W związku z tym bezpośrednio porównanie wyników otrzymanych przez różne zespoły nie zawsze jest możliwe. Pojawiały się jednak również próby systematycznych studiów nad wieloma różnymi ścieżkami reakcji [53, 58, 111]. Zwłaszcza w pracy [111] wykonano pełną analizę wszystkich najważniejszych mechanizmów polimeryzacji etylenu, przede wszystkim powstawania centrów aktywnych, uwzględniając różne stopnie utlenienia chromu postulowane na przestrzeni lat (Rys. 6).

Dla wielu mechanizmów inicjacji z udziałem Cr(II), wyznaczona wartość energii Gibbsa aktywacji jest zbyt duża, rzędu 200–300 kJ mol⁻¹, (Rys. 6, IV–VIII) [111]. Jedynie w przypadku ścieżek I–III całkowite bariery inicjacji, w połączeniu z dalszą propagacją, są akceptowalne (około 140 kJ mol⁻¹), biorąc pod uwagę eksperymentalnie szacowaną wartość (120 kJ mol⁻¹) [69]. Na szczególną uwagę zasługuje reakcja prowadząca do kompleksu chromacyklopentanowego (Rys. 6 I) oraz oksachromacyklobutanowego (Rys. 6 III). Obie reakcje zachodzą z taką samą barierą, niemniej, reakcja I wymaga zmiany multipletowości. Alternatywna ścieżka II, generująca formę winylową ($\equiv\text{SiO})(\equiv\text{SiOH})\text{Cr(II)}-\text{CH}=\text{CH}_2$, jest mniej preferowana termodynamicznie oraz kinetycznie. Spośród ścieżek I–III, tylko w przypadku mechanizmu oksachromacyklicznego (III) propagacja jest bardziej uprzywilejowana kinetycznie niż terminacja.

Dla analizowanych mechanizmów inicjacji z udziałem Cr(III) (Rys. 6 IX–XI) otrzymano wyższe bariery aktywacji niż w przypadku analogicznych mechanizmów dla form Cr(II) (Rys. 6 II, III, VII). Rozpatrując natomiast hydroksylową formę Cr(III) (Rys. 6 XII), otrzymano najmniejszą energię aktywacji dla łącznego etapu inicjacji i propagacji (138 kJ mol⁻¹), w porównaniu do innych analizowanych mechanizmów [111, 112]. Centrum aktywne stanowiłaby w tym przypadku forma winylowa Cr(III), co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi [112]. Ponadto, etap propagacji jest kinetycznie preferowany, w porównaniu z możliwymi ścieżkami terminacji, które zresztą i tak prowadziłyby do powstania kolejnego centrum aktywnego, przez co ponowna inicjacja nie byłaby konieczna. Próbuąc wyjaśnić generowanie form Cr(III) z form Cr(II) (te ostatnie powinny powstawać podczas redukcji wyjściowego układu Cr(VI)/SiO₂ etylenem), zaproponowano że defekty na powierzchni krzemionki mogą odgrywać rolę w tym procesie [111].



Rysunek 6. Potencjalne ścieżki reakcji etylenu z powierzchniowymi formami tlenkowymi Cr(II), Cr(III) i Cr(V), prowadzące do powstawania centrów aktywnych polimeryzacji. Reprinted from ref. [111], Copyright© (2017), with permission from Elsevier

Figure 6. Potential pathways of ethylene transformation over the surface Cr(II), Cr(III) and Cr(V) oxide species leading to the active sites formation. Reprinted from ref. [111], Copyright© (2017), with permission from Elsevier

Z racji tego, że niewielkie ilości form Cr(V) są wykrywane przy zastosowaniu metod XPS [113] oraz EPR [8, 11, 36, 38–40], ich potencjalna reaktywność względem etylenu została również przeanalizowana (Rys. 6 XIII) [111]. W tym przypadku etap inicjacji prowadzi do powstania form Cr(III), aktywnych w etapie propagacji,

jednak całkowita bariera aktywacji (147 kJ mol^{-1}) jest nieco wyższa niż w przypadku formy hydroksylowej Cr(III). Etap terminacji jest preferowany kinetycznie, w porównaniu z propagacją, chociaż także prowadzi on do powstania nowego centrum aktywnego. Wyniki te są jednak interesujące w kontekście ostatnio opublikowanej pracy eksperymentalnej Groppo i współpracowników [70], gdzie zaobserwowano korelację pomiędzy zmniejszaniem się liczby centrów Cr(V) a zwiększaniem się liczby centrów Cr(III) podczas kontaktu katalizatora Phillipsa z etylenem. Tym niemniej, autorzy raczej nie przypisują aktywności katalitycznej generowanym formom Cr(III), gdyż nie obserwują ich podczas reakcji prereduowanego katalizatora Cr(II)/SiO₂ z etylenem, a ten ostatni układ jest aktywny w polimeryzacji. Jednak w pracy Scott i współautorów [66] pokazano, że w efekcie reakcji centrów Cr(II) z etylenem powstaje finalnie alkilowe centrum aktywne Cr(III). Nie można wykluczyć, że różne typy centrów istnieją na powierzchni i wykazują mniejszą lub większą aktywność katalityczną.

W literaturze opublikowano również studia teoretyczne, w których zastosowano zaawansowane modele periodyczne amorficznej krzemionki do badania reaktywności układu Cr(III)/SiO₂ o zdefiniowanej strukturze w procesach polimeryzacji alkenów [63, 64]. W pracy [63] badano heterolityczną aktywację wiązania C-H etylenu (Rys. 6 IX) oraz konkurencyjny mechanizm oksachromacykliczny, zaproponowany wcześniej [112] dla form Cr(III) (Rys. 6 X). Stosowane modele umożliwiły autorom uwzględnienie złożoności powierzchni oraz lokalnych naprężeń w strukturze krzemionki i centrów Cr(III), co dało obraz heterogeniczności centrów aktywnych. Wykazano, że bariera aktywacji zależy od lokalizacji centrum Cr(III) na powierzchni i jest ona tym mniejsza, im większe są lokalne naprężenia. W szczególności, dla najbardziej naprężonych form Cr(III) mechanizm oksachromacykliczny jest bardziej preferowany niż mechanizm zapoczątkowany heterolityczną aktywacją wiązania C-H etylenu. W przypadku mniej naprężonych struktur, tendencja ta jest słabiej widoczna i oba mechanizmy mogą konkurować ze sobą. W kolejnej pracy [64], ten sam zespół pokazał, że różnica w reaktywności katalizatora Phillipsa względem etylenu i propylenu może być wytłumaczona w oparciu o te mechanizmy oraz lokalne naprężenia w strukturze katalizatora. Chociaż obie ścieżki charakteryzują się podobnym profilem energetycznym zarówno dla etylenu jak i propylenu jako substratu, to w przypadku propylenu następcza insercja monomeru związana ze wzrostem łańcucha polimerowego wymaga pokonania wyższej bariery aktywacji. Stąd, propylen powinien być mniej reaktywny niż etylen, co jest zgodne z obserwowanym prawie zupełnym brakiem aktywności układu Cr(III)/SiO₂ w polimeryzacji propylenu [64].

Jak do tej pory, żaden z zaproponowanych mechanizmów powstawania centrów aktywnych polimeryzacji etylenu w układzie CrO_x/SiO₂ nie jest powszechnie zaakceptowany ani nie wydaje się być jednoznacznie udowodniony. Warto zaznaczyć, że większość z nich została zaproponowana na drodze analizy danych eksperymentalnych. Najnowsze prace teoretyczne sugerują [53, 58, 63, 72, 77, 106, 111,

112], że w wielu przypadkach bariera aktywacji dla etapu inicjacji lub propagacji jest zbyt wysoka, stąd mechanizmy te nie mogą tłumaczyć obserwacji eksperymentalnych. W niektórych przypadkach szybkość reakcji terminacji jest większa niż propagacji, stąd głównym produktem powinny być oligomery etylenu, a nie polimer. Ponadto, w niektórych mechanizmach terminacja wymaga ponownej inicjacji, co często wiąże się z pokonaniem dużej bariery aktywacji. Niektóre z proponowanych mechanizmów wymagają obecności nietypowych form chromu, co do których nie ma dostatecznego wsparcia eksperymentalnego. Widać więc, że obecny stan wiedzy w zakresie struktury i reaktywności form powierzchniowych katalizatora $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ w procesie polimeryzacji etylenu jest wciąż niewystarczający.

PODSUMOWANIE

Pomimo swojej pozornej prostoty, katalizator $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ jest wciąż jednym z najbardziej intensywnie badanych układów katalitycznych, przede wszystkim jako katalizator Phillipsa do polimeryzacji etylenu. Obok prac eksperymentalnych w tym temacie, ważną rolę odgrywają studia teoretyczne, które mogą być pomocne w interpretacji wyników doświadczalnych oraz dostarczać komplementarnych informacji, trudno osiągalnych w eksperymencie. W chwili obecnej skoncentrowane są one przede wszystkim na ustaleniu natury centrów aktywnych i ich tlenkowych prekursorów oraz mechanizmu procesu polimeryzacji, ze szczególnym uwzględnieniem etapu inicjacji. Zwłaszcza ta ostatnia kwestia budzi wciąż duże kontrowersje i wymaga dalszych badań. Przyszły postęp prac teoretycznych w tym zakresie wymaga, aby były one prowadzone z zastosowaniem modeli realistycznie opisujących amorficzną strukturę nośnika oraz uwzględniających różnorodność form powierzchniowych chromu. Ważna jest również współpraca z eksperymentalistami.

PODZIĘKOWANIA

MG pragnie podziękować Narodowemu Centrum Nauki (NCN) za wsparcie finansowe badań w ramach grantu o numerze UMO-2015/19/N/ST4/00007. Dodatkowe podziękowania dla Infrastruktury PL-Grid oraz dla Akademickiego Centrum Komputerowego CYFRONET w Krakowie za okazaną pomoc w prowadzeniu obliczeń oraz godziny CPU przyznane w ramach grantów jh1-jh4 oraz mg1-mg6.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.B. Gaspar, J.L.F. Brito, L.C. Dieguez, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **203**, 251.
- [2] A. Hakuli, M.E. Harlin, L.B. Backman, A.O.I. Krause, *J. Catal.*, 1999, **184**, 349.

- [3] G.S. Pozan, A. Tavman, I. Boz, Chem. Eng. J., 2008, **143**, 180.
- [4] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, Chem. Rev., 2014, **114**, 10613.
- [5] N.C. Ramani, D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt, J. Jehng, I.E. Wachs, J. Catal., 1998, **176**, 143.
- [6] M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I.E. Wachs, G. Deo, J. Catal., 2002, **211**, 482.
- [7] P. Michorczyk, J. Ogonowski, K. Zeńczak, J. Mol. Catal. A Chem., 2011, **349**, 1.
- [8] P. Michorczyk, P. Pietrzyk, J. Ogonowski, Micropor. Mesopor. Mater., 2012, **161**, 56.
- [9] M.A. Botavina, G. Martra, Y.A. Agafonov, N.A. Gaidai, N.V. Nekrasov, D.V. Trushin, S. Coluccia, A.L. Lapidus, Appl. Catal. A Gen., 2008, **347**, 126.
- [10] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, Chem. Rev., 1996, **96**, 3327.
- [11] L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Pantaleo, G. Deganello, M. Gruttadauria, R. Noto, Catal. Today, 2004, **91–92**, 231.
- [12] S. Somekawa, H. Watanabe, Y. Oaki, H. Imai, Catal. Commun., 2015, **72**, 161.
- [13] D.S. Kim, J.-M. Tatibouet, I.E. Wachs, J. Catal., 1992, **136**, 209.
- [14] D.S. Kim, I.E. Wachs, J. Catal., 1993, **142**, 166.
- [15] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today, 1999, **51**, 215.
- [16] E. Groppo, C. Prestipino, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, C. Lamberti, P. Thune, J. Niemantsverdriet, A. Zecchina, J. Catal., 2005, **230**, 98.
- [17] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, Chem. Rev., 2005, **105**, 115.
- [18] M.P. McDaniel, K.S. Collins, E.A. Benham, T.H. Cymbaluk, Appl. Catal. A Gen., 2008, **335**, 252.
- [19] C.A. Demmelmaier, R.E. White, J.A. van Bokhoven, S.L. Scott, J. Catal., 2009, **262**, 44.
- [20] L. Zhong, M.-Y. Lee, Z. Liu, Y.-J. Wanglee, B. Liu, S. L. Scott, J. Catal., 2012, **293**, 1.
- [21] A.B. Gaspar, R.L. Martins, M. Schmal, L.C. Dieguez, J. Mol. Catal. A Chem., 2001, **169**, 105.
- [22] A.B. Gaspar, L.C. Dieguez, Appl. Catal. A Gen., 2002, **227**, 241.
- [23] M.P. McDaniel, [w:] Adv. Catal., 2010, str. 123.
- [24] K.C. Jayaratne, T.H. Cymbaluk, M.D. Jensen, ACS Catal., 2018, **8**, 602.
- [25] A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo, [w:] *Selective Nanocatalysts Nanoscience: Concepts Heterog. Homog. Catal.*, Wiley-VCH, 2011.
- [26] M.P. McDaniel, K.S. Clear, Appl. Catal. A Gen., 2016, **527**, 116.
- [27] E.L. Lee, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. C, 2007, **111**, 14410.
- [28] E.L. Lee, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. C, 2008, **112**, 6487.
- [29] A. Chakrabarti, I.E. Wachs, Catal. Lett., 2015, **145**, 985.
- [30] C. Moisii, E.W. Deguns, A. Lita, S.D. Callahan, L.J. van de Burgt, D. Magana, A.E. Stiegman, Chem. Mater., 2006, **18**, 3965.
- [31] M.P. McDaniel, Appl. Catal. A Gen., 2017, **542**, 392.
- [32] J.P. Hogan, R.L. Banks, Polymers and Production Thereof, 1958, US Patent 2 825 721.
- [33] J. Handzlik, R. Gryboś, F. Tielens, J. Phys. Chem. C, 2013, **117**, 8138.
- [34] H. Guesmi, F. Tielens, J. Phys. Chem. C, 2012, **116**, 994.
- [35] J. Handzlik, K. Kurleto, Chem. Phys. Lett., 2013, **561–562**, 87.
- [36] B.M. Weckhuysen, L.M. De Ridder, P.J. Grobet, R.A. Schoonheydt, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 320.
- [37] D. Cicmil, J. Meeuwissen, A. Vantomme, J. Wang, I.K. Ravenhorst, H.E. van der Bij, A. Muñoz-Murillo, B.M. Weckhuysen, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, **127**, 13265.
- [38] A. Cimino, D. Cordischi, S. Febbraro, D. Gazzoli, V. Indovina, M. Occhiuzzi, M. Valigi, F. Bocuzzi, A. Chiorino, G. Ghiotti, J. Mol. Catal., 1989, **55**, 23.
- [39] D.D. Beck, J.H. Lunsford, J. Catal., 1981, **68**, 121.
- [40] P.B. Ayscough, C. Eden, H. Steiner, J. Catal., 1965, **4**, 278.
- [41] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Catal. Today, 1999, **49**, 441.
- [42] P. Michorczyk, J. Ogonowski, Chem. Commun., 2012, **48**, 7283.

- [43] B.M. Weckhuysen, L.M. De Ridder, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4756.
- [44] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J.-M. Jehng, I.E. Wachs, S.J. Cho, R. Ryoo, S. Kijlstra, E. Poels, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 3245.
- [45] A. Zecchina, E. Groppo, A. Damin, C. Prestipino, *Top. Organomet. Chem.*, 2005, **16**, 1.
- [46] V.N. Panchenko, V.A. Zakharov, E.A. Paukshtis, *Appl. Catal. A Gen.*, 2006, **313**, 130.
- [47] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, 1993, **80**, 209.
- [48] I.E. Wachs, C.A. Roberts, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 5002.
- [49] T.J. Dines, S. Inglis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1320.
- [50] E. Groppo, A. Damin, F. Bonino, A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 2019.
- [51] N.M. Peek, D.B. Jeffcoat, C. Moisii, L. van de Burgt, S. Profeta Jr., S.L. Scott, A.E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 4399.
- [52] C. Moisii, D. Jeffcoat, N.M. Peek, V. De Burgt, S.L. Scott, A.E. Stiegman, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **233**, 17149.
- [53] A. Fong, Y. Yuan, S.L. Ivry, S.L. Scott, B. Peters, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 3360.
- [54] Y. Ma, R. Cheng, J. Li, L. Zhong, Z. Liu, X. He, B. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **791**, 311.
- [55] J. Zhang, P. Qiu, Z. Liu, B. Liu, R. J. Batrice, M. Botoshansky, M. S. Eisen, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 3562.
- [56] K.C. Potter, C.W. Beckerle, F.C. Jentoft, E. Schwerdtfeger, M.P. McDaniel, *J. Catal.*, 2016, **344**, 657.
- [57] C. Barzan, A.A. Damin, A. Budnyk, A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo, *J. Catal.*, 2016, **337**, 45.
- [58] A. Fong, B. Peters, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 6073.
- [59] D. Cicmil, I.K. van Ravenhorst, J. Meeuwissen, A. Vantomme, B.M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 731.
- [60] C. Barzan, S. Bordiga, E. Groppo, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2918.
- [61] D. Cicmil, J. Meeuwissen, A. Vantomme, B.M. Weckhuysen, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 1937.
- [62] C. Barzan, S. Bordiga, E.A. Quadrelli, E. Groppo, *Top. Catal.* 2016, **59**, 1732.
- [63] L. Floryan, A.P. Borosy, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *J. Catal.*, 2017, **346**, 50.
- [64] M.F. Delley, C.S. Praveen, A.P. Borosy, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *J. Catal.*, 2017, **354**, 223.
- [65] Q. Sun, R. Cheng, Z. Liu, X. He, N. Zhao, B. Liu, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 3364.
- [66] C. Brown, A. Lita, Y. Tao, N. Peek, M. Crosswhite, M.L. Mileham, J. Krzystek, R. Achey, R. Fu, J.K. Bindra, M. Polinski, Y. Wang, L. van de Burgt, D. Jeffcoat, S. Profeta Jr., A.E. Stiegman, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7442.
- [67] C. Barzan, A. Piovano, L. Braglia, G.A. Martino, C. Lamberti, S. Bordiga, E. Groppo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 17064.
- [68] B.R. Goldsmith, B. Peters, J.K. Johnson, B.C. Gates, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 7543.
- [69] A. Fong, C. Vandervelden, S.L. Scott, B. Peters, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 1728.
- [70] E. Morra, G.A. Martino, A. Piovano, C. Barzan, E. Groppo, M. Chiesa, *J. Phys. Chem. C*, 2018, 10.1021/acs.jpcc.8b07699.
- [71] Y. Ma, L. Wang, Z. Liu, R. Cheng, L. Zhong, Y. Yang, X. He, Y. Fang, M. Terano, B. Liu, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, **401**, 1.
- [72] M.P. Conley, M. Delley, F. Núñez-Zarur, A. Comas-Vives, C. Copéret, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5065.
- [73] A. Budnyk, A. Damin, E. Groppo, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Catal.*, 2015, **324**, 79.
- [74] C. Brown, J. Krzystek, R. Achey, A. Lita, R. Fu, R.W. Meulenberg, M. Polinski, N. Peek, Y. Wang, L.J. van de Burgt, S. Profeta Jr., A.E. Stiegman, S.L. Scott, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5574.
- [75] Z. Liu, R. Cheng, X. He, X. Wu, B. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7538.
- [76] P. Sautet, F. Delbecq, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1788.
- [77] L. Zhong, Z. Liu, R. Cheng, S. Tang, P. Qiu, X. He, M. Terano, B. Liu, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 872.

- [78] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2000, **195**, 125.
- [79] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2002, **205**, 366.
- [80] Ø. Espelid, K.J. Børve, *J. Catal.*, 2002, **206**, 331.
- [81] Z. Cheng, C.S. Lo, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 341.
- [82] J. Handzlik, J. Ogonowski, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 5571.
- [83] K.M. Neyman, F. Illas, *Catal. Today*, 2005, **105**, 2.
- [84] M. Gierada, P. Michorczyk, F. Tielens, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2016, **340**, 122.
- [85] F. Tielens, C. Gervais, J.F. Lambert, F. Mauri, D. Costa, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3336.
- [86] M. Gierada, I. Petit, J. Handzlik, F. Tielens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 32962.
- [87] C.S. Ewing, S. Bhavsar, G. Vesper, J.J. McCarthy, J.K. Johnson, *Langmuir*, 2014, **30**, 5133.
- [88] A. Comas-Vives, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7475.
- [89] F. Tielens, W. Langenaeker, P. Geerlings, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2000, **496**, 153.
- [90] M.P. McDaniel, S.J. Martin, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 3289.
- [91] L.M. Baker, W.L. Carrick, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 616.
- [92] B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2002, **184**, 387.
- [93] B. Liu, H. Nakatani, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **201**, 189.
- [94] K.Y. Choi, S. Tang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 2923.
- [95] K.Y. Choi, S. Tang, W.J. Yoon, *Macromol. Theory Simul.*, 2004, **13**, 169.
- [96] M. Gierada, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2018, **359**, 261.
- [97] M. Kantcheva, I.G. Dalla Lana, J.A. Szymura, *J. Catal.*, 1995, **154**, 329.
- [98] S.L. Scott, J. Amor Nait Ajjou, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 4155.
- [99] J. Amor Nait Ajjou, S.L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 8968.
- [100] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *J. Catal.*, 2006, **240**, 172.
- [101] B. Rebenstorff, R. Larsson, *J. Mol. Catal.*, 1981, **11**, 247.
- [102] G. Ghiotti, E. Garrone, A. Zecchina, *J. Mol. Catal.*, 1988, **46**, 61.
- [103] P. Zielinski, I.G. Dalla Lana, *J. Catal.*, 1992, **137**, 368.
- [104] A. Budnyk, A. Damin, C. Barzan, E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Catal.*, 2013, **308**, 319.
- [105] M.F. Delley, M.P. Conley, C. Copéret, *Catal. Lett.*, 2014, **144**, 805.
- [106] M.F. Delley, F. Nuñez-Zarur, M.P. Conley, A. Comas-Vives, G. Siddiqi, S. Norsic, V. Monteil, O.V. Safonova, C. Copéret, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, **111**, 11624.
- [107] D.L. Myers, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 1985, **92**, 260.
- [108] D.L. Myers, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 1986, **99**, 140.
- [109] M.P. Conley, M.F. Delley, G. Siddiqi, G. Lapadula, S. Norsic, V. Monteil, O.V. Safonova, C. Copéret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 1872.
- [110] J.P. Hogan, [w:] *Appl. Ind. Catal.*, B. Leach (Red.), Academic Press, New York 1983, str. 149.
- [111] M. Gierada, J. Handzlik, *J. Catal.*, 2017, **352**, 314.
- [112] A. Chakrabarti, M. Gierada, J. Handzlik, I.E. Wachs, *Top. Catal.*, 2016, **59**, 725.
- [113] B. Liu, P. Šindelář, Y. Fang, K. Hasebe, M. Terano, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2005, **238**, 142.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 października 2018 roku

NANOMASZYNY MOLEKULARNE

MOLECULAR NANOMACHINES

Rafał Barzyk

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: raffall96@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

1. Wprowadzenie

- 1.1. Czym jest nanotechnologia
- 1.2. Nanomateriały

2. Metody syntezy nanomateriałów i nanomaszyn

- 2.1. Dwa sposoby podejścia do syntezy
- 2.2. Samoorganizacja

3. Rodzaje, budowa oraz sposoby syntezy nanomaszyn

- 3.1. Czym są nanomaszyny
- 3.2. Pierwsza generacja nanomaszyn – nanociężarówki
- 3.3. Druga generacja nanomaszyn – nanosamochody
- 3.4. Nanosamochody z kołami z karboranów i cząsteczek metaloorganicznych
- 3.5. Swobodnie poruszające się nanosamochody

4. Ruch nanomaszyn

- 4.1. Czynniki wprawiające nanomaszyny w ruch
- 4.2. Sposoby poruszania się nanomaszyn

5. Zastosowanie nanotechnologii

- 5.1. W medycynie
- 5.2. W produkcji kosmetyków, żywności i w ochronie środowiska

Piśmiennictwo cytowane

Rafał Barzyk – absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na studiach I-go stopnia kierunku chemia medyczna, obecnie student I roku studiów magisterskich, również na tym wydziale, na kierunku chemia materiałów dla nowoczesnych technologii. Pracę licencjacką wykonywał w Zespole Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych pod kierunkiem prof. dr hab. Zdzisława Latajki.



 <https://orcid.org/0000-0002-1890-314X>

ABSTRACT

The work discusses the beginning of nanotechnology, mentions its creators and tells about breakthrough discoveries that contributed to its developments as a science. Next, the focus was on several of the most important nanomaterials, including the C_{60} -fullerene, which is very important for nanomachines and several of their applications. This is followed by two approaches to the synthesis of these nanomaterials and nanomachines - bottom-up and top-down, with a very important aspect that is the self-assembly of nanoparticles. The next chapter presents the types, construction, and methods of synthesis of selected nanomachines, including: nanowheelbarrows, which are the kind of prototype to nanomachines; nano-trucks, the first generation of nanomachines; second generation nanomachines - nanosamines and trimers; motorized nanocar. A bit was also mentioned about nanobooks with carborane and organometal wheels. The penultimate chapter discusses the movement of nanovehicles - what influences it and how it looks, depending on the construction and properties of the machine. Finally very briefly various applications of nanomachines were described, especially in medicine, but also in agriculture, environmental protection or cosmetology.

Keywords: nanotechnology, molecular nanomachines, nanocars

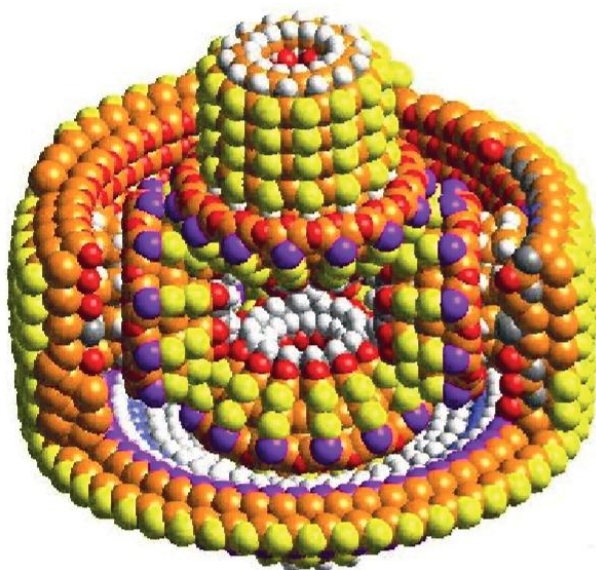
Słowa kluczowe: nanotechnologia, maszyny molekularne, nanosamochody

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AFM	-	mikroskop sił atomowych
CSA	-	kwaskamforosulfonowy
OPE	-	oligo(fenylen-etylen)
STM	-	skaningowy mikroskop tunelowy
TFA	-	kwasktrifluorooctowy
THF	-	tetrahydrofuran
TIPSA	-	triizopropylsilyloacetylen
TMS	-	tetrametylosilan
TMSA	-	trimetylosilylacetylen
TsOH	-	kwasktolueonosulfonowy

1. WPROWADZENIE

Richard F. Feynman 29 grudnia 1959 roku w Caltech wygłosił do członków Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego słynny do dzisiaj wykład pt. „There's plenty of room at the bottom” [1]. Poruszył kwestię otrzymywania i kontrolowania zachowania obiektów w nanoskali. W jego założeniu obiekty mogły być tak małe jak np. umieszczenie zawartości 24 tomów Encyklopedii Britannica, mającej łącznie 32640 stron [2] w objętości główki od szpilki. Przedstawił wizję maszyn z ruchomymi częściami tak małymi, że człowiek potrzebowałby użycia mikroskopu elektronowego do ich kontroli [3]. Wiele lat później inny naukowiec, Eric Drexler, odnosząc się do Feynmana zaproponował stworzenie „assembler’a”, czyli pierwszego mikroskopijnego urządzenia, które potrafiłoby wychwytywać pojedyncze atomy, a następnie układać je w pożądane kształty, zgodnie z ogólnym założeniem programu. W swojej książce z 1986 roku pt. „*Engines of Creation*” przedstawił atomy jako małe „klocki”, a cząsteczki jako ciasne zbiorowiska tych klocków połączonych ze sobą, w zależności od ich właściwości chemicznych. W odpowiedni sposób połączone, np. utrzymywane razem przez ich własne wiązania atomowe, mogłyby być odpowiednikami normalnych narzędzi takich jak silniki czy przekładnie. Takie elementy stanowiłyby ruchome części nanomaszyny (Rys. 1) [4–6].



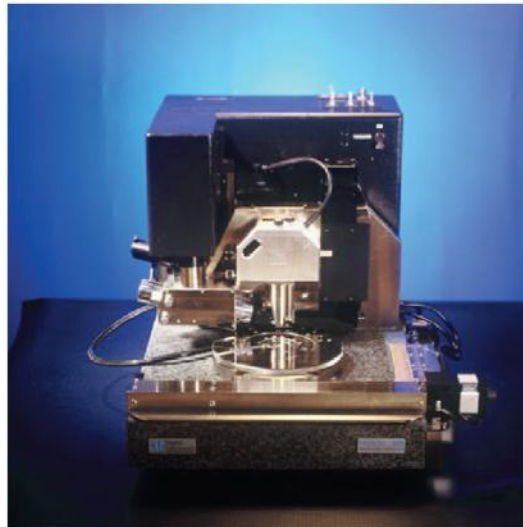
Rysunek 1. Przykład teoretycznej ruchomej części maszyny w nanoskali – „mechanizm różnicowy” [7]
Figure 1. An example of the theoretical mobile part of the machine at the nanoscale - differential gear” [7]

Do znacznego rozwoju nanotechnologii przyczyniły się dwa odkrycia. Pierwszym z nich było skonstruowanie STM, czyli skaningowego mikroskopu tunelowego, w roku 1981 przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera (Rys. 2), dzięki któremu można było po raz pierwszy dokładnie zidentyfikować pojedyncze atomy. Drugą

rzeczą było wynalezienie mikroskopu sił atomowych, AFM, w 1986 roku (Rys. 3), który jeszcze bardziej wyeliminował ograniczenia mikroskopii – pozwalał na badanie nie tylko materiałów przewodzących, tak jak w przypadku skaningowego mikroskopu tunelowego, ale również takich materiałów jak np. nieprzewodzące cząsteczki organiczne [6].



Rysunek 2. G. Binnig i H. Rohrer wraz z STM [8]
Figure 2. G. Binnig and Rohrer with STM [8]



Rysunek 3. Pierwszy mikroskop sił atomowych (AFM) [6]
Figure 3. The first atomic force microscope (AFM) [6]

Nanotechnologia rozwija się w dzisiejszych czasach bardzo szybko, łącząc w sobie wiele różnych dziedzin z zakresu fizyki, biologii, chemii, informatyki etc. Wraz ze zmniejszającymi się ograniczeniami, widać postęp np. w elektronice poprzez chemię, być może wkrótce będzie można tworzyć chipy komputerowe z miliardami tranzystorów, co przy obecnej technologii jest niemożliwe – jest to ponad 10 razy więcej niż obecnie technologia na to pozwala [9].

Również w medycynie dziedzina zastosowań nanotechnologii, wygląda bardzo obiecująco i szybko się rozwija. Rozważa się możliwość zastosowania nanomaszyn jako transporterów leków lub innych środków terapeutycznych, czy też jako detektorów zwiastujących pierwsze stadium choroby. Rozważa się, aby takie nanomaszyny naprowadzać na właściwy cel w organizmie człowieka, np. na komórki nowotworowe, tak aby same poszukiwały oraz wykonywały pewne funkcje w celu naprawy lub niszczenia chorych komórek, np. poprzez uwolnienie leku w dokładnie zlokalizowanym miejscu [9].

W 2016 roku, za zaprojektowanie i zbudowanie maszyn molekularnych, przyznano Nagrody Nobla dla trójki chemików – Jean-Pierre Sauvage, Sir James Fraser Stoddart oraz Bernard Lucas Feringa.

Pierwszy z wymienionych Sauvage, otrzymał nagrodę za swoje dawne osiągnięcie, bo z roku 1983, dokładnie za zsyntezowanie katenanu, czyli kompleksu dwóch pierścieniowych cząsteczek, które połączył ze sobą nie poprzez wiązania chemiczne, ale poprzez mechanicznie splecenie składników układu – co później nazwano wiązaniem mechanicznym lub topologicznym. Odkrycie to zostało uznane jako „początek” na drodze do stworzenia maszyny molekularnej. Podążając za jego badaniami Stoddart stworzył rotaksan, związek bardzo podobny do katanenu, ale mający jedną cząsteczkę cykliczną (makrocycyl), a drugą liniową, stanowiącą oś związku. Trzeci z kolei w swoich badaniach Feringa, zbudował motor molekularny, czyli tak jak w makroskali urządzenie konwertujące zaabsorbowaną energię na ruch albo pracę mechaniczną.

1.1. CZYM JEST NANOTECHNOLOGIA

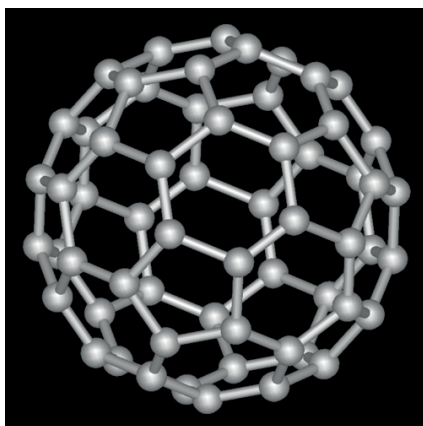
Nanotechnologia to nanonauka zajmująca się manipulowaniem materią i badaniem zjawisk na poziomie makrocząsteczek, cząsteczek i atomów. Jej zadaniem jest charakteryzacja, wytwarzanie, projektowanie i zastosowanie struktur, układów czy przyrządów, których zachowania mogą być kontrolowane.

1.2. NANOMATERIAŁY

Do nanomateriałów zaliczamy, struktury, których rozmiary są mniejsze niż 100 nm, Dzielimy je na zero-, jedno-, dwu- i trójwymiarowe struktury nanokrystaliczne,

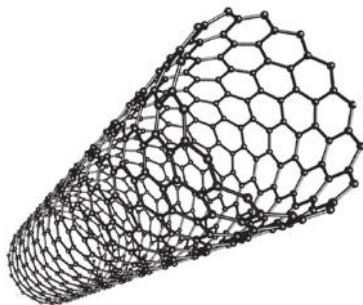
spośród których wyróżnia się wiele struktur stosowanych już na co dzień w różnych dziedzinach życia.

Mamy np. *fulereny*, będące alotropową odmianą węgla, złożone z od 20 do około 1500 atomów węgla. Tworzą one zamkniętą, pustą w środku, kulistą bryłę bądź elipsoidę. Najbardziej stabilne są fulereny posiadające 60 atomów węgla (Rys. 4), są one często składnikami mieszanek polimerowych. W procesach fotopolimeryzacji otrzymuje się dimery, trimery, bądź inne większe usieciowane powłoki fulerenów.



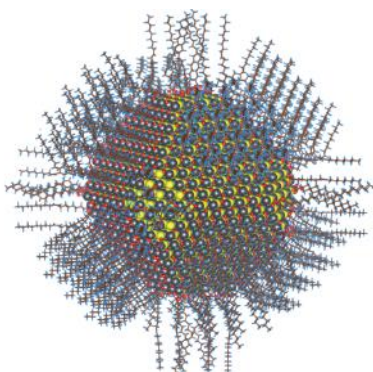
Rysunek 4. Najbardziej stabilny rodzaj fulerenu, złożony z 60 atomów węgla
Figure 4. The most stable type of fullerene, composed of 60 carbon atoms

Dalej mamy *nanorurki*, które można otrzymać m.in. z wyżej wymienionych fulerenów. Są to struktury cylindryczne o średnicy do kilku nanometrów i będące bardzo długie w stosunku do przekroju. Zarówno one jak i fulereny są materiałami bardzo twardymi, ale przy tym sprężystymi, elastycznymi, wytrzymałymi oraz doskonale przewodzącymi ciepło. To, że są w środku puste, powoduje, że mogą stanowić doskonałe przechowalnie np. dla potencjalnych leków lub aromatów, dobrze chroniące przed niekorzystnym działaniem zewnętrznych czynników.



Rysunki 5. Przykładowa struktura nanorurki [10]
Figure 5. Structural example of a nanotube [10]

Innym ważnym nanomateriałem są *kropki kwantowe*, będące stabilnymi cząstkami o wielkości 1–12 nm. Najczęściej są wykonane ze złota, kadmu lub selenu oraz jakiegoś związku/materiału o właściwościach półprzewodnikowych. Mają możliwość emisji światła pod wpływem określonej wiązki promieniowania, mają silną luminescencję oraz pochłaniają promieniowanie podczerwone. W porównaniu z większością innych fluorescencyjnych barwników są stabilniejsze i nie są toksyczne.



Rysunek 6. Przykładowy model kropki kwantowej siarczku ołowiu, średnica 5 nm [11]
Figure 6. An example of lead-sulphide quantum dot, diameter 5 nm [11]

Istnieje też wiele innych nanomateriałów, trochę mniej ważnych niż te trzy wyżej wymienione, np.: nanoklastry, nanomuszelki, nanotaśmy, nanopianki itp.

2. METODY SYNTEZY NANOMATERIAŁÓW I NANOMASZYN

2.1. DWA SPOSOBY PODEJŚCIA DO SYNTEZY

Istnieją dwa ogólne podejścia do syntezy nanostruktur: *bottom-up* i *top-down*, co w dosłownym tłumaczeniu znaczy od dołu do góry i od góry do dołu. Istnieje również *podejście hydrydowe*, które jest połączeniem obydwóch tych technik. Zarówno podejście *bottom-up* jak i *top-down* stosuje wiele różnych technik i metod, bazujących na swoich podstawowych założeniach.

W podejściu *bottom-up* materiały, tak jak i maszyny budowane są od najmniejszych komponentów do coraz bardziej złożonych struktur. Składają się chemicznie według zasad rozpoznawania molekularnego. Najpierw atom z atomem, później cząsteczka z cząsteczką, klastery z klastrem i tak dalej. Można ten sposób budowy porównać do wzrostu kryształu. Trzeba jednak zaznaczyć, że przy tym podejściu występuje samoorganizacja struktur, czyli podsumowując podczas tej samodzielnej organizacji w nanoskali działają siły fizyczne, które prowadzą do łączenia podsta-

wowych jednostek w większe, stabilne struktury. Przykładem podejścia *bottom-up* może być tworzenie kropki kwantowej podczas wzrostu epitakslajnego lub tworzenie nanocząsteczek z dyspersji koloidalnej. Materiały wytwarzane tą metodą mają energię bardzo zbliżoną do ich stanu równowagi chemicznej [9,12-14].

Natomiast w podejściu *top-down* stara się tworzyć urządzenia w nanoskali przy użyciu większych (makroskopowych), sterowanych zewnątrz urządzeń, które kierują ich składaniem. Narzędzia te używane są do cięcia, mielenia, kształtowania materiałów, aż uzyska się pożądany kształt i porządek. Typowymi właśnie przykładami mogą być mielenie kulek lub deformacja plastyczna [9, 12, 14].

2.2. SAMOORGANIZACJA STRUKTUR

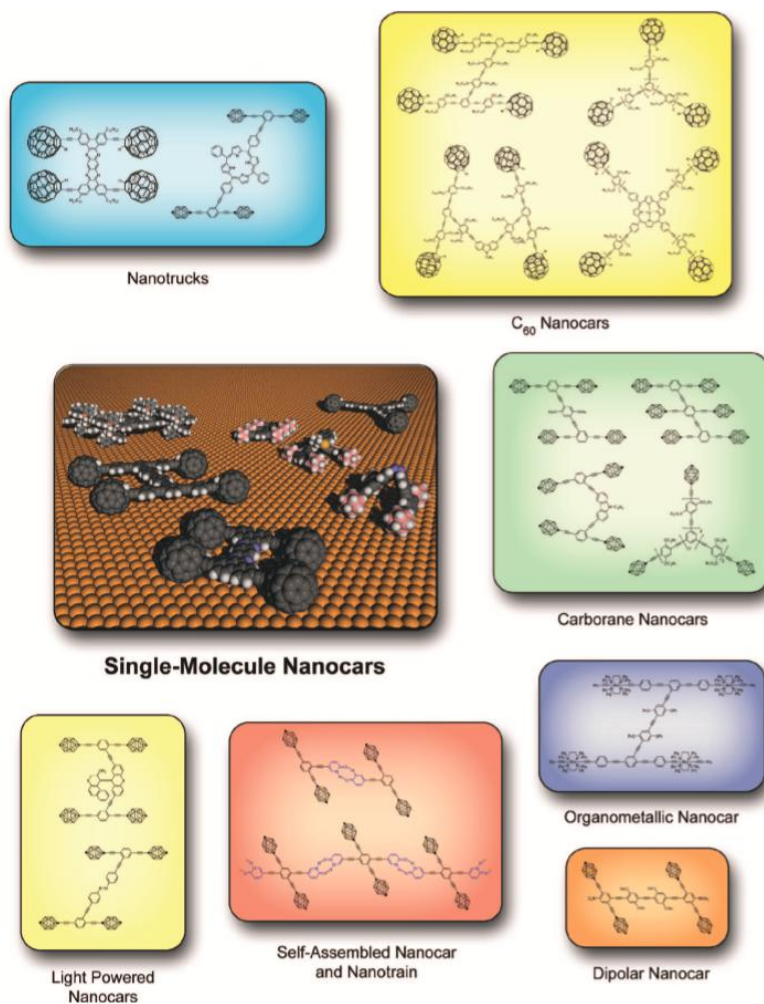
Samoorganizacja jest jedną z podstawowych zasad nanochemii, polegającą na niezależnej organizacji struktur „klocków”, które są początkowo zorganizowane spontanicznie. Należy przy tym rozważyć kilka ważnych czynników, których nie da się wykluczyć przy samoorganizacji: 1. Części budulcowe, struktura ich powierzchni oraz kształt; 2. Ich dynamikę i transport masy; 3. Siły przyciągające i odpychające pomiędzy poszczególnymi elementami; 4. Oddziaływania poszczególnych bloków budulcowych z różnymi rozpuszczalnikami, wzorcami itp.; 5. Dysocjację, asocjację i ruch bloków konstrukcyjnych, który pozwoli im uzyskać jak najniższą możliwą energię. Przez to, że zazwyczaj bloki budulcowe są polidispersyjne (chyba że są pojedynczymi atomami lub cząsteczkami) to mają różne wielkości i kształty, co prowadzi do defektów w formowanych strukturach i dyktuje maksymalny osiągalny stopień strukturalnej doskonałości. Jest to proces trudny do kontrolowania i co za tym idzie niełatwo jest osiągnąć określoną strukturę. Można oczywiście kierować tym procesem, np. za pomocą szablonów. Najbardziej stabilne formy otrzymujemy dzięki systemom naprawczym, degradacjom i agregacjom samoorganizującej się struktury. Co do siły napędzającej ten proces, nie jest ona dokładnie sprecyzowana. Może być tak różna, jak różne są rodzaje wiązań pomiędzy atomami i cząsteczkami. Mogą na nią wpływać siły elektryczne, kapilarne, magnetyczne, koloidalne, sprężyste itd. Ważnym elementem tego systemu jest hierarchia, dzięki której najmniejsze elementy łączą się z tymi większymi, te z jeszcze większymi i tak dalej, aż do uzyskania najwyższego stopnia hierarchii [9].

3. RODZAJE BUDOWA ORAZ SPOSOBY SYNTEZY NANOMASZYN

3.1. RODZAJE NANOMASZYN

Najprościej mówiąc nanomaszyna to mechaniczna lub elektromechaniczna struktura, której wymiary mierzone są w skali nanometrycznej, a która zbudowana

jest z różnych cząsteczek i atomów. Nanomaszyny różnią się od siebie sposobami syntezy, sposobami poruszania się, budową czy czynnikiem, który wprawia je w ruch. W grupie jednocząsteczkowych nanopojazdów mamy np. nanociężarówkę, różne nanomaszyny posiadające „koła” z fulerenów C_{60} , nanotaczki, nanosamochody wygięte, nanosamochody napędzane światłem lub temperaturą, trimery czy nanowiatraczki i wiele innych – niektóre przedstawiono na Rysunku 7.



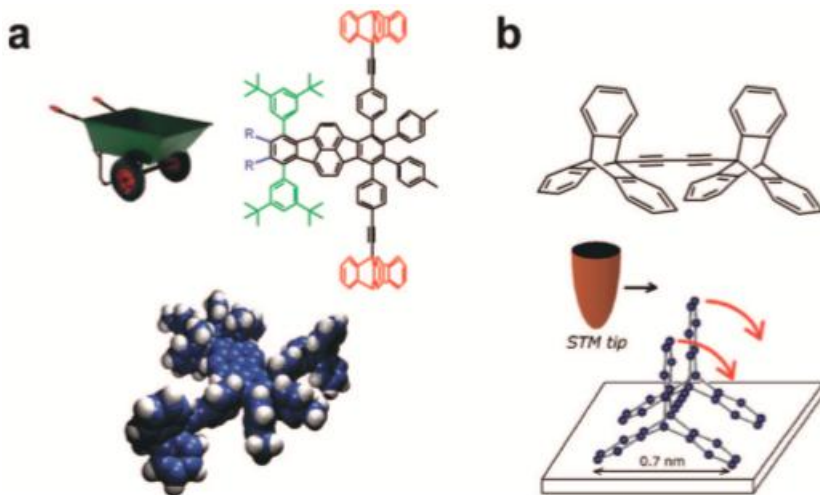
Rysunek 7. Różne rodzaje nanopojazdów, które zostały już zsyntezowane [15]
 Figure 7. Different types of nanomachines that have already been synthesized [15]

Większość tych maszyn porusza się tocząc się lub przesuując po jakiejś powierzchni, chociaż pierwsze z nich nie potrafiły tego robić samodzielnie i musiały być wprawiane w ruch przez człowieka. Jednym z pierwszych pojazdów zaprojektowanego

wanych w nanoskali, który pokazywał i tłumaczył mechanikę poruszania się dzięki toczącym się kołom była nanotaczka.

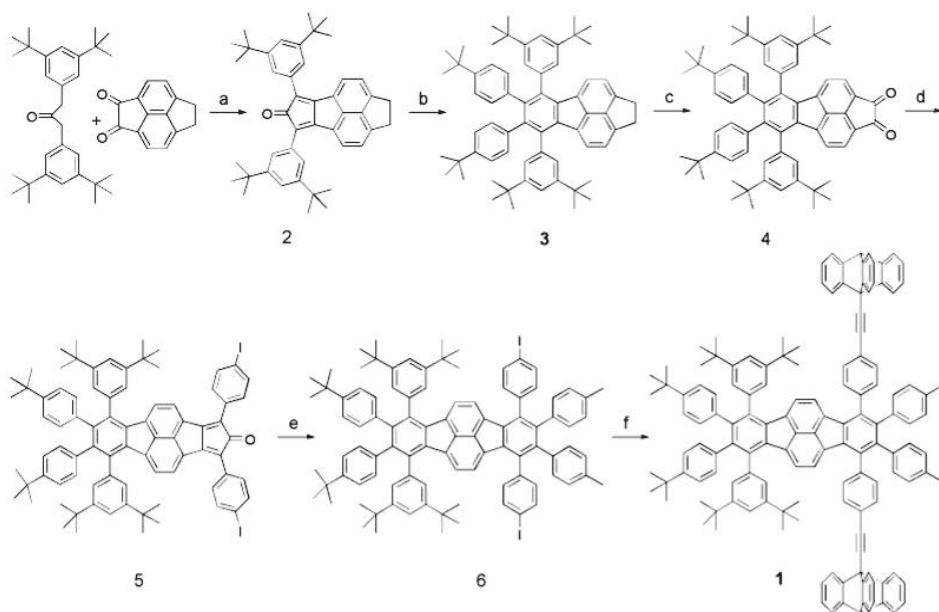
3.2. NANOTACZKA

Ruch kół nanotaczki został zaobserwowany, podczas sterowania skaningowym mikroskopem tunelowym, który indukował mechanizm toczenia się osi. Następowo to dzięki zmianie konformacji powodującej rotację kół przy naciskaniu końcówką STM, co w konsekwencji powodowało ruch translacyjny obiektu. Nanotaczka zbudowana jest z policyklicznej, aromatycznej, węglowodorowej platformy, do której przyłączone są dwie nogi złożone z grup 3,5-di-*tert*-butylofenylowych z kołami zbudowanymi z tryptyceniów (Rys. 8) [15–17]. Rysunek 8, przedstawia również miejsce i sposób w jaki końcówka STM działa na nanotaczkę.



Rysunek 8. Budowa nanotaczki, jej struktura przestrzenna oraz sposób poruszania się [15]
 Figure 8. The structure of the molecular wheelbarrow, its spatial structure and the way of moving [15]

Synteza przedstawionej nanotaczki polega głównie na podwójnym powtórzeniu reakcji Knoevenagla-Dielsa-Aldera (Schemat 1). Zaczyna się od połączenia w reakcji Knoevenagla diketopiracenu z 1,3-bis-(3,5-di-*tert*-butylo fenylem) dającego cykolopentadienon. Następnie zachodzi reakcja Dielsa-Aldera tego związku z di-(4-*tert*-butylofenylo)acetylenem, co skutkuje aromatyzacją środkowego pierścienia i przyłączeniem dwóch grup *tert*-butylofenylowych. W następnym kroku tworzy się fragment diketonowy, niezbędny do przyłączenia w późniejszym etapie również w reakcji Knoevenagla, 1,3-di-(4-jodofenylo)-propan-2-onu. Teraz analogicznie zachodzi druga reakcja Dielsa-Aldera dająca prekursor nanotaczki. Na sam koniec dwa koła są przyłączane jednocześnie poprzez podwójne sprzęganie tryptyceniów, w typowych warunkach reakcji Sonogashiry [15].

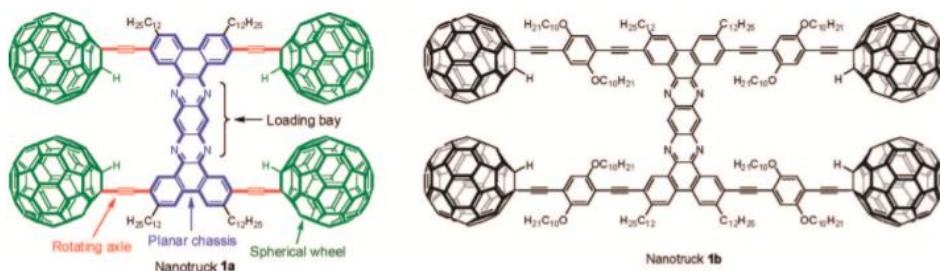


Schemat. 1. Schemat syntezy nanotaczki. 1 – nanotaczka; a – EtOH, 20 h, Ar, 20°C; 2 – cyklopentadienon; b – di-(4-*tert*-butylofenylo)acetylene, difenyloeter, 16 h, Ar, refluks; 3 – piracen; c – (C₆H₅SeO)₂O, chlorobenzen, 62 h; 4 – piracen z fragmentem diketonowym; d – 1,3-di-(4-jodofenylo)-propan-2-on; 5 – dwójjodowa pochodna cyklopentadienonu; e – di-(4-tolilo)acetylen, difenyloeter, 16 h, Ar, refluks; 6 – prekursor nanotaczki; f – 9-etylnylotryptycyn, Pd(PPh₃)₄, CuI, piperydyna-THF (1:1), 24 h, Ar, 20°C [15]

Scheme 1. Diagram of the molecular wheelbarrow synthesis. 1 – molecular wheelbarrow; a – EtOH, 20 h, Ar, 20°C; 2 – cyclopentadienone; b – di-(4-*tert*-butylphenyl)acetylene, diphenylether, 16 h, Ar, refluks; 3 – pyracene; c – (C₆H₅SeO)₂O, chlorobenzene, 62 h; 4 – pyracene with a diketone fragment; d – 1,3-di-(4-iodophenyl)-propan-2-one; 5 – bicyclic derivative of cyclopentadienone; e – di-(4-tolyl)acetylene, diphenylether, 16 h, Ar, refluks; 6 – molecular wheelbarrow precursor; f – 9-ethynyltritycene, Pd(PPh₃)₄, CuI, piperidine-THF (1:1), 24 h, Ar, 20°C [15]

3.3. PIERWSZA GENERACJA NANOMASZYN – NANOCIĘŻARÓWKI

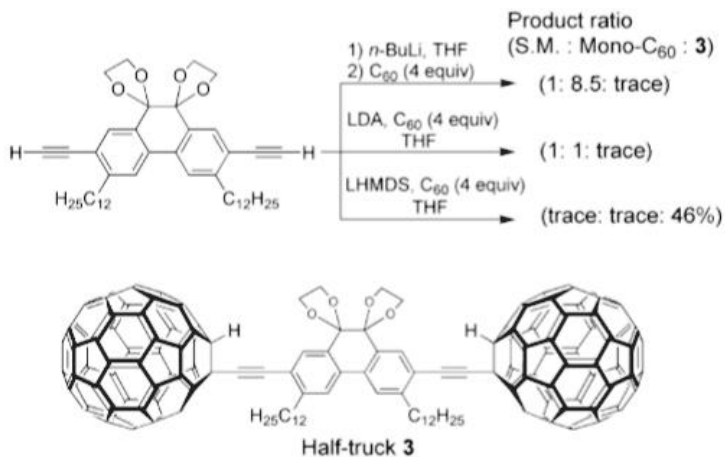
Nanociężarówki złożone są z trzech podstawowych składowych: sztywnego, poli-aromatycznego podwozia; alkinyłowych, obrotowych osi oraz kół na bazie fule-renów. W pierwszej generacji nanomaszyn mamy np. nanociężarówkę przedstawioną na Rysunku 9 – gdzie widać wymienione elementy. Oś zaznaczono kolorem czerwonym, koła zielonym, a podwozie niebieskim. Koła na bazie tych właśnie fule-renów są wyjątkowo dobrą strukturą ze względu na swoją prawie idealną sferyczną budowę [15].

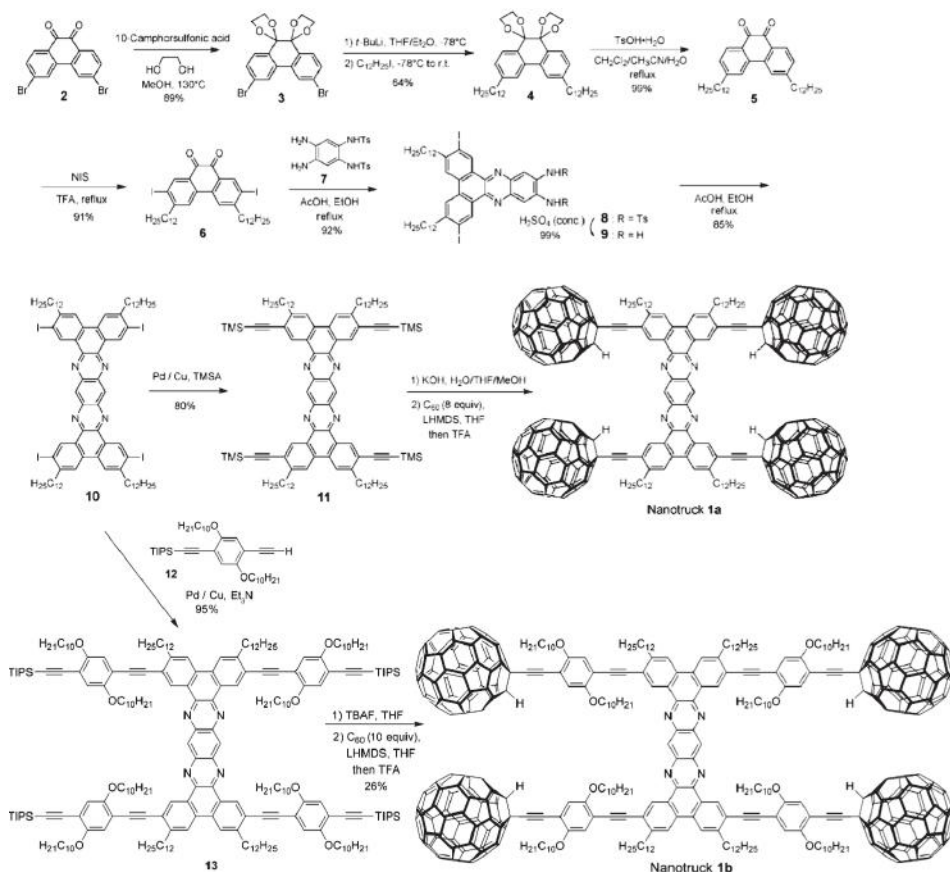


Rysunek 9. Nanociężarówka z pierwszej generacji – struktura [15]

Figure 9. Nanotrucks from the first generation – their structure [15]

Zanim udało się zsyntezować przedstawione wyżej nanociężarówka otrzymano prototyp – tzw. półciężarówkę, która przyczyniła się do zrozumienia mechanizmu powstawania nanociężarówek w ich pełnej odsłonie i pozwoliła na ich syntezywanie. Najważniejsze było zrozumienie, że standardowa reakcja etynylowania (tworzenia potrójnego wiązania w mostku łączącym C_{60} z podwoziem) nie była wystarczająco dobra, aby później przyłączyć pożądaną liczbę fulerenów. Pomyślny wynik reakcji otrzymano podczas etynylowania *in situ* nadmiarem fulerenów, gdzie końcowe alkiiny były deprotonowane przy użyciu heksametylodysilazydu litu (Schemat 2). Poniższa reakcja była na tyle efektywna, że została zastosowana do produkcji nanociężarówki tzw. „pierwszej generacji” (nanociężarówka 1a na Rysunku 9). Nanociężarówka 1a była niestety strukturą bardzo słabo rozpuszczalną, dlatego też powstała nanociężarówka 1b, będąca zmodyfikowaną wersją 1a, do której zostały wprowadzone długie łańcuchy alkilowe. Zabieg ten znacznie poprawił rozpuszczalność struktury. Dzięki temu, dowiedziano się, że obecność długich jednostek alkilowych jest niezbędna przy produkcji nanomaszyn, aby były rozpuszczalne [19].

Schemat 2. Nowa metoda syntezy: etynylowanie *in situ* fulerenów C_{60} [19]Scheme 2. New synthesis method: *in situ* ethynylation of C_{60} fullerenes [19]



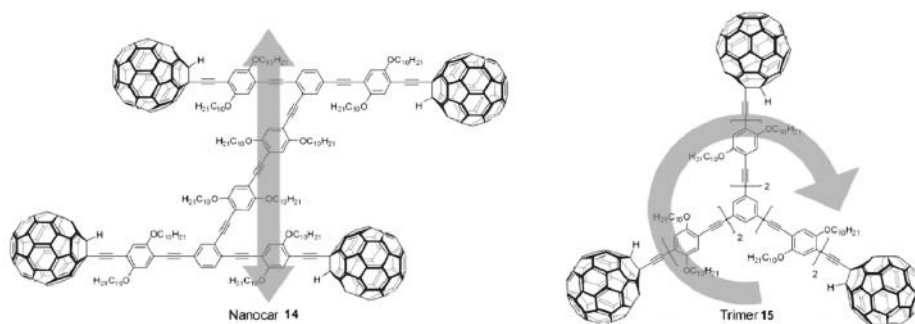
Schemat 3. Synteza oryginalnych nanociężarówek. 2 – dibromo-diketon; 3 – diacetal; 5 – odblokowany diketon; 6 – diketon z dwoma jodami; 7 – „mostek” łączący boki podwozia; 8 – pół-podwozie zablokowane; 9 – pół-podwozie odblokowane; 10 – pełne podwozie nanociężarówek; 11 – podwozie ciężarówki 1a; 13 – podwozie ciężarówki 1b [18]

Scheme 3. Synthesis of original nanotrucks. 2 – dibromo-diketone; 3 – diacetal; 5 – unlocked diketone; 6 – diketone with two iodides; 7 – “bridge” connecting the sides of the chassis; 8 – locked semi-chassis; 9 – unlocked semi-chassis; 10 – full chassis of nanotrucks; 11 – chassis of truck 1a; 13 – chassis of truck 1b [18]

Schemat 3 przedstawia syntezę nanociężarówek pierwszej generacji. Sama pół-ciężarówka, czy też jej bezpośredni prekursor, nie mogły być użyte do syntezy przedstawionych na schemacie 3 nanociężarówek 1a i 1b, ponieważ przy obecności długich łańcuchów alkilowych nie istniała możliwość odłączenia grup zabezpieczających ugrupowania ketonowe, a co za tym idzie, nie można było utworzyć podwozia nanociężarówek. Mimo tego widać w tych syntezach trochę podobieństw. Związkiem wyjściowym jest tu pewien aromatyczny dibromo-diketon, tak samo jak w syntezie pół-ciężarówki, ale w tym wypadku odbezpieczanie ugrupowań ketonowych następuje przed podłączeniem łańcuchów alkilowych. Od razu w pierwszym etapie blokuje się ugrupowania ketonowe glikolem etylenowym, w reakcji katali-

zowanej CSA, co daje nam diacetal. Następnie halogenek – brom, podmieniono litem, przy użyciu *t*-BuLi i od razu alkilowano to miejsce jodkiem *n*-dodecyłu, co w efekcie dało związek oznaczony numerem 4. Na tym etapie następuje odblokowanie ugrupowań ketonowych dzięki użyciu TsOH. Tak uzyskany na nowo diketon (5) jodowano przy użyciu NIS w TFA otrzymując diketon z dwoma podstawnikami jodu – 6 (jest to taka sama reakcja, jak pierwsza w szlaku syntezy półciązarówki). Tak otrzymany związek trzeba teraz połączyć z drugą identyczną cząsteczką poprzez utworzenie „mostu” między nimi, czyli ostatecznie podwozia do nanociężarówce. W tym celu związek nr 6 poddano kondensacji ze związkiem nr 7 (Schemat 3) otrzymując półpodwozie. Dalej, w celu przyłączenia drugiej cząsteczki diiodydu odblokowano część mostkującą, wymieniając grupy tosyłowe na atomy wodoru, przy użyciu H_2SO_4 . Dzięki temu w kolejnej reakcji kondensacji powstało pełne podwozie (10). W tym miejscu synteza rozgałęzia się w dwóch kierunkach mogąc prowadzić do nanociężarówce 1a lub 1b. Jeśli chce się otrzymać tą pierwszą, to związek należy sprząć z TMSA w obecności katalizatora palladowego. Wówczas otrzymana cząsteczka, która w miejscu gdzie wcześniej były atomy jodu, posiada teraz podłączone poprzez acetylen cząsteczki TMS. Ostatnim krokiem syntezy jest usunięcie ugrupowań TMS (desililowanie) oraz etynyłowanie *in situ* w THF z nadmiarem C_{60} , w celu przyłączenia kół – tak jak było to przy syntezie półciązarówki. Jak wcześniej wspomniano nanociężarówka 1a jest nierozpuszczalna, przez co mało użyteczna, z tego też powodu obranie drugiej drogi zakończenia syntezy jest dużo lepszą koncepcją. W tym celu na etapie, gdzie przyłączałoby się TMSA, wymieniamy ten związek na cząsteczkę 12, która jest „wzmocniaczem” rozpuszczalności. Inne części syntezy, nie ulegają zmianie - synteza kończy się tak samo na etynyłowaniu *in situ* i otrzymujemy nanociężarówkę 1b, która jest lepiej rozpuszczalna. Otrzymany materiał może być w pełni scharakteryzowany i dobrze oczyszczony [15, 18, 19].

3.4. DRUGA GENERACJA NANOMASZYN – NANOSAMOCHODY

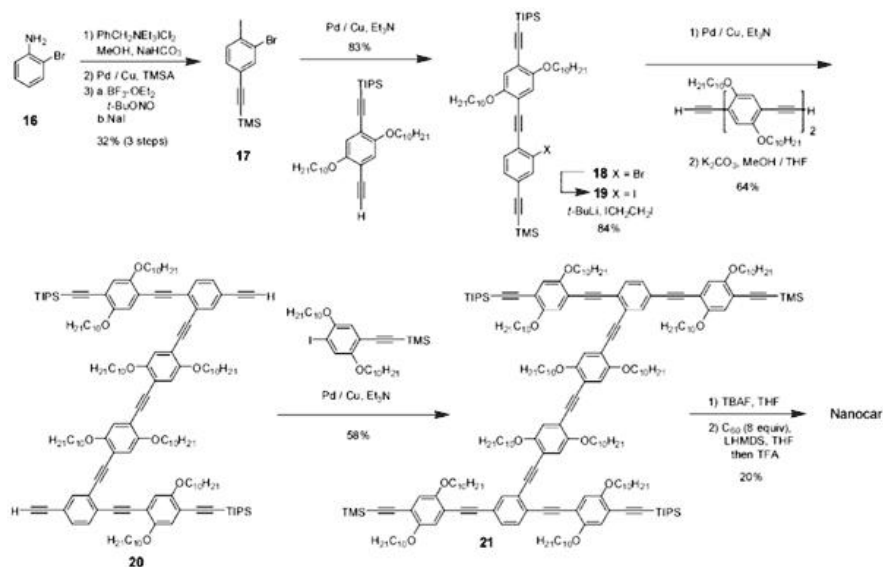


Rysunek 10. Druga generacja nanomaszyn oparta na podwoziu OPE. Strzałki wskazują sposób poruszania się maszyny [15]

Figure 10. The second generation of nanomachines based on the OPE chassis. The arrows indicate how the machine moves [15]

Pierwsza generacja nanomaszyn nie spełniała wszystkich oczekiwań badaczy – nanomaszyny nie poruszały się odpowiednio na oczekiwanych powierzchniach, w trybie kontrolowanym. Zatem zaczęto myśleć nad kolejną generacją – maszynami drugiej generacji były nanosamochody i trimery. Zostały one oparte na półsztywnym podwoziu OPE (Rys. 10). Dopiero dzięki maszynom drugiej generacji, po raz pierwszy zaprezentowano ruch wspomagany toczeniem się kół, a nie np. zwykłego, sztywnego przesuwania cząsteczki po jakiejś powierzchni przy użyciu końcówki STM. Poprzez termiczne wzbudzenie trimera i nanosamochodu zaobserwowano kolejno ruch obrotowy i translacyjny. Dzięki podwoziu OPE zyskały one maksymalnie zwiększoną rozpuszczalność, co w porównaniu z nanociężarówką 1b, jeszcze bardziej ułatwiło ich oczyszczanie i scharakteryzowanie. Niestety, również ze względu na budowę nowego podwozia, cząsteczki te utraciły możliwość przenoszenia ładunków molekularnych – brak atomów azotu w strukturze. Stąd też nazwa nanosamochód, a nie nanociężarówka. Ogólnie podwozie OPE działa w sposób podobny do rzeczywistego samochodowego zawieszenia, dając cząsteczce nanokrystaliczną elastyczność, prostopadłą w stosunku do jej powierzchni, co daje jej możliwość wspinania się na wysokość jednego atomu Au [15, 18, 19].

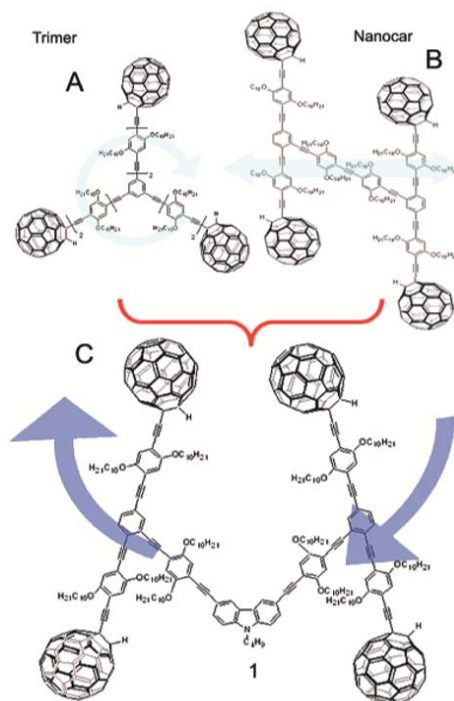
Synteza podwozia OPE oparta jest na kilkukrotnym powtórzeniu reakcji sprzężenia Sonogashiry oraz tak jak w pierwszej generacji na podłączeniu kół, dzięki etynyłowaniu *in situ* (Schemat 4). Związkiem wyjściowym jest *o*-bromoanilina, która jest jodowana i sprzężana z TMSA, na katalizatorze palladowym. Następnie mamy kolejne sprzężanie, gdzie atom jodu zastępowany jest jedną z trzech jednostek pełnej osi. W kolejnym kroku (18 → 19) następuje wymiana bromu, pochodzącego z 2-bromoaniliny na atom jodu (jest to niezbędne, aby przeprowadzić kolejny krok) i znowu sprzężanie, z dwoma kolejnymi jednostkami podwozia oraz usunięcie dwóch ugrupowań TMS, dające związek nr 20. Na początku nanosamochód posiadał właśnie podwozie w takiej formie, do którego były przyłączone cztery koła fullerenowe, ale tak jak przy poprzedniej generacji, taka struktura wykazywała małą rozpuszczalność. W związku z tym zastosowano ostatnią już reakcję sprzężenia otrzymując podwozie oznaczone numerem 21, które po usunięciu grup zabezpieczających i etynyłowaniu *in situ* z nadmiarem C₆₀ dało nanosamochód 14 (Rys. 10) [15, 18, 19].



Schemat 4. Synteza podwozia nanosamochodu z drugiej generacji. 16 – 2-bromoanilina; 17 – jodowana bromoanilina sprzężona z TMSA; 18,19 – związek 17 z jednostką środkowego podwozia (z bromem lub jodem jako podstawnikami); 20 – podwozie pierwotnego nanosamochodu; 21 – podwozie nanosamochodu 14 [15]

Scheme 4. Chassis synthesis of a second generation nanocar. 16 – 2-bromoaniline; 17 – iodinated bromoaniline conjugated to TMSA; 18,19 – compound 17 with the central chassis unit (with bromine or iodine as a substituent); 20 – chassis of the original nanocar; 21 – chassis of nanocar 14 [15]

Trimer 15 (Rys. 10), kolejna inna cząsteczka z tej samej generacji nanomaszyn, ma podobne do nanosamochodu elementy budowy - sześć takich samych jednostek w podwoziu i takie same koła z fullerenów, jednak jej synteza przebiega trochę inaczej. Zaczyna się od hydrochinonu, z którego, również w kilku reakcjach, głównie sprzęganiach Sonogashiry otrzymujemy cząsteczkę prekursora – dwie połączone jednostki podwozia zablokowane z jednej strony przez TIPS. Końcowe kroki syntezy to sprzężenie trzech takich cząsteczek z trójjodobenzenem dające trygonalne podwozie OPE oraz tak jak wszędzie wcześniej podłączenie fullerenów [20].



Rysunek 11. Nanosamochód kątowy – czyli połączenie trimera i nanosamochodu zwykłego [21]

Figure 11. Angular nanocar – a combination of a trimer and an regular nanocar [21]

Innymi godnymi uwagi pojazdem tej generacji nanomaszyn są: nanowiatraczek, poruszający się w ten sam sposób co trimer, ale posiadający tetragonalne podwozie i nanosamochód kątowy. Ten drugi został zaprojektowany w taki sposób, aby połączyć system poruszania się nanosamochodu 14 i trimera. Jego skośne podwozie, widoczne na Rys. 11, posiada w centrum cząsteczkę karbazolu. Taka budowa przyczynia się do ruchu kołowego cząsteczki [21].

3.5. NANOSAMOCHODY Z KOŁAMI Z KARBORANÓW I CZĄSTECZEK METALOORGANICZNYCH

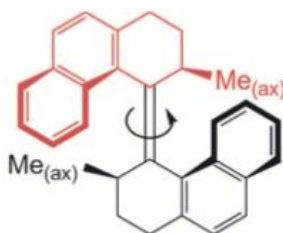
Nanosamochody z kołami z C_{60} niezdadne były do dalszej budowy nanomaszyn, np. takich które miałyby ruch indukowany światłem. Powodem był zbyt szybki transport energii do fullerenów rozpraszanej na ich powierzchni. W celu poprawienia tego aspektu zastosowano *p*-karborany, mające tak jak fullereny, sferyczny kształt oraz dodatkowo aromatyczną naturę i dużą odporność. W przeciwieństwie do fullerenów, *p*-karborany są rozpuszczalne w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych i nie hamują metaloorganicznego sprzęgania, co dobrze wpływa na syntezę molekularnych maszyn. W ten sposób zostały zsyntezowane nowe nanomaszyny: nowy

nanosamochód kątowy, nowa odmiana trimera oraz nanogąsienica; które poruszały się analogicznie do poprzedników [15].

Inną próbą stworzenia efektywniejszego molekularnego koła było zastosowanie kompleksu *trans*-alkinylo-bis-(1,2-bis-(difenylfosfino)etano) rutenu (II). Pozwalały one na swobodną rotację, a działające na zasadzie opony duże ligandy fosfinowe wchodziły w interakcję z podłożem [15].

3.6. SWOBODNIE PORUSZAJĄCE SIĘ NANOSAMOCCHODY

Samochód ten posiada, zasilany energią słoneczną lub ciepłą silnik molekularny, znajdujący się w środkowej części podwozia, który napędza ruch całej maszyny, działając na zasadzie kół łopatkowych. Jest to silnik Feringa – pierwszy taki silnik napędzany światłem, zsyntezowany już w 1999 roku (Rys. 12).



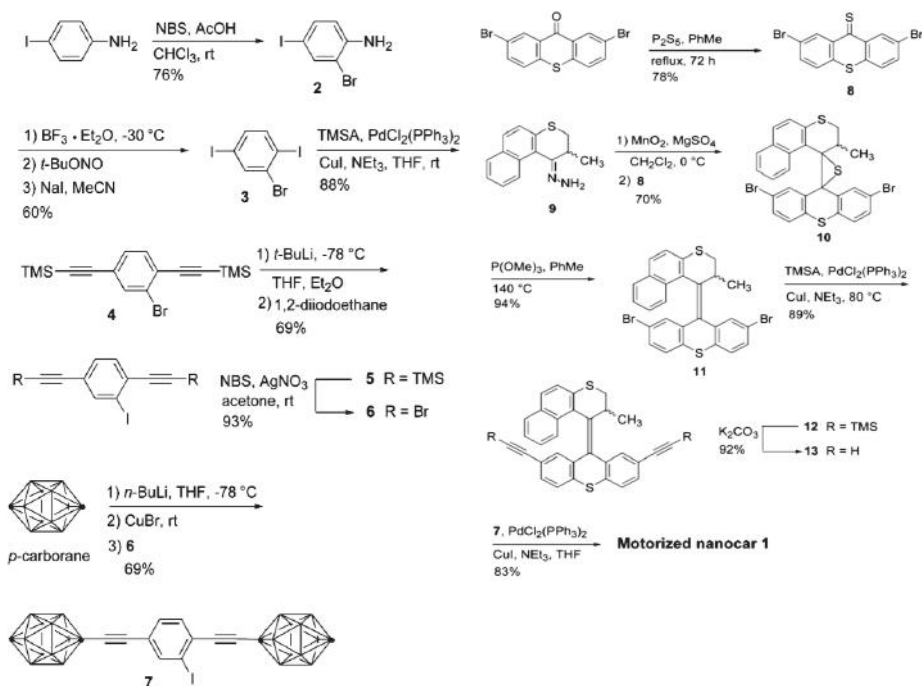
Rysunek 12. Pierwszy zasilany światłem obrotowy silnik. Feringa i współpracownicy, 1999 [18]

Figure 12. First light-driven rotary engine. Feringa and associates, 1999 [18]

Podstawowy swobodnie poruszający się nanosamochód powstał dzięki połączeniu silnika Feringa oraz dwóch osi *p*-karboranowych (schemat 5) Jego końcowa struktura jest znacznie prostsza niż nanomaszyny pierwszej i drugiej generacji. Spowodowane jest to głównie zastosowaniu *p*-karboranów, co z kolei przekłada się na dużo szybszą i prostszą syntezę niż dotychczas [19]. Synteza ta składa się z dwóch etapów – syntezę osi i syntezę zmotoryzowanego podwozia. Oś, z kolei syntezowana jest w sześciu etapach. Związkiem wyjściowym jest tu 4-jodoanilina, którą bromujemy w pozycji *orto*. Następnie grupę aminową zastępujemy drugim atomem jodu. W kolejnych krokach z dwóch stron cząsteczki stosujemy sprzęganie Sonogashiry w celu dodania alkinyłowych osi oraz przeprowadzamy interkonwersję halogenową z bromu na jod. Przedostatnią reakcją jest bromowanie *in situ* ugrupowań TMS w celu zastąpienia ich bromem. Na koniec dwie przygotowane wcześniej cząsteczki *p*-karboranu sprzęga się z przygotowaną osią bromoalkinową.

Dwie takie cząsteczki potrzebne są w dalszej syntezie swobodnie poruszającego się nanosamochodu. Poprzez podgrzewanie 2,7-dibromotioksentenonu otrzymujemy tioketon, który następnie łączymy z cząsteczką wcześniej utlenionego do niestabilnego diazowego związku hydrazonu. Otrzymana w ten sposób izomeryczna mieszanina episulfidów jest odsiarczana dając związek 11 (Schemat 5). Sam silnik

złożony w tym momencie jest z tioksantenu oraz nafto-[2,1-*b*]tiopiranu. Ostatecznie sprzęgamy z TMSA stosując reakcję Sonogashiry i składamy nanosamochód podłączając osie z karboranami [23].



Schemat 5. Przykład syntezy swobodnie poruszającego się nanosamochodu [23]. 2 – 2-bromo-4-jodoanilina; 3 – bromowany diiodobenzen; 4 – diiodobenzen sprzężony z osiami; 7 – oś nanosamochodu; 8 – tioketon; 9 – hydrazon; 10 – episulfid; 11 – odsiarczony episulfid

Scheme 5. An example synthesis of a freely-moving nanocar [23]. 2 – brominated diiodobenzene; 4 – diiodobenzene coupled to the axes; 7 – the axis of the nanocar; 8 – thiokeone; 9 – hydrazon; 10 – episulfide; 11 – desulfurized episulfide

4. RUCH NANOMASZYN

4.1. CZYNNIKI WPRAWIAJĄCE NANOMASZYNY W RUCH

Istnieje wiele różnych metod wprowadzania nanomaszyn w ruch i jeszcze więcej systemów ich poruszania. Pierwsza generacja nanomaszyn, czyli nanociężarówki z ruchem miała mało wspólnego. Testowano je na powierzchni ze złota, tak jak większość innych testów przeprowadzanych później, a jedyną metodą poruszania nimi było „sztywne” przesuwanie ich końcówką STM po podłożu. Zarówno poruszanie jak i kontrolowanie ich ruchu było trudne i nieefektywne.

Pierwsze sukcesy w poruszaniu się nanomaszyn przyniosła druga generacja. Udało je się wprowadzić w ruch indukowany termicznie oraz ruch w polu elektrycznym końcówki STM (ruch na zasadzie ciągnięcia, bez dotykania).

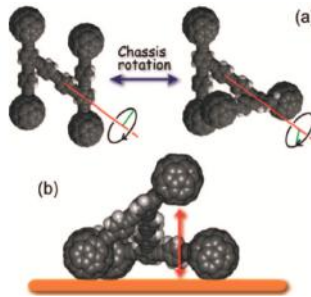
Przełomem w ruchu nanomaszyn było zastosowanie podwozia zbudowanego z całkowicie swobodnie działającego silnika molekularnego, na bazie silnika Feringa z 1999 roku. Silnik ten wprowadzany jest w ruch za pomocą światła lub wysokiej temperatury.

Testowano też maszyny na innych podłożach niż złoto, np. na szkle albo na podłożu z polem magnetycznym [15, 23, 25, 26].

4.2 SPOSOBY PORUSZANIA SIĘ NANOMASZYN

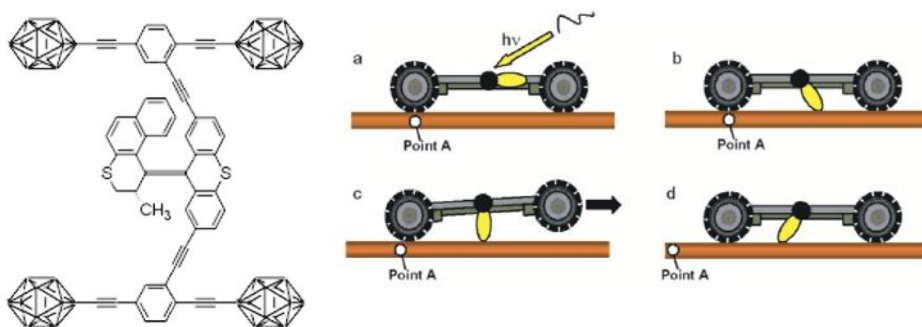
Prawie każda nanomaszyna, w zależności od swojej budowy, wykonuje inny rodzaj ruchu. Nanopojazdy drugiej generacji były w stanie wykonywać ruch translacyjny (nanosamochód), rotacyjny (trimer) lub kołowy (kątowy nanosamochód) (Rys. 10–11).

Ruch translacyjny jest oparty na strukturze nanomaszyny wyglądem przypominającą literę Z. Jest to ruch posuwisty do przodu, ale w rzeczywistości przypomina on coś na kształt wspinaczki - podwozie tego nanosamochodu przekręca się powodując uniesienie jednego z kół samochodu w górę, a później jego opuszczenie i podciągnięcie się (Rys. 14). Stąd właśnie wniosek, że potrafi się wspiąć na wysokość jednego atomu złota [19, 25].



Rysunek 13. Ruch nanosamochodu z drugiej generacji [15]

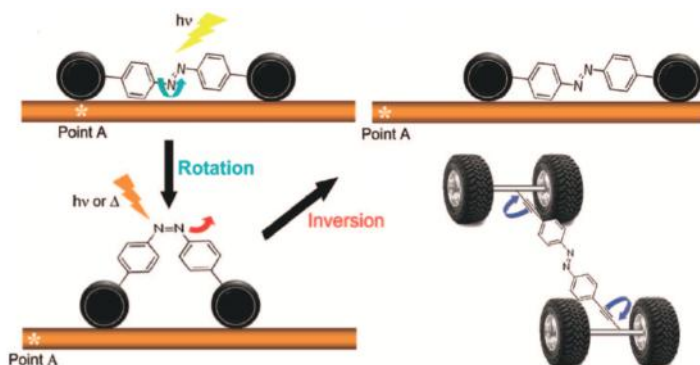
Figure 13. Movement of a second-generation nanocar [15]



Rysunek 14. Swobodnie poruszający nanosamochód (po lewej) i jego sposób poruszania się (po prawej) [23]
Figure 14. Freely moving car (on the left) and his way of moving (on the right) [23]

Na Rysunku 14 przedstawiony jest ruch w pełni swobodnie poruszającego się nanosamochodu z podwoziem na bazie silnika Feringa. Powierzchnia pod nanosamochodem jest rozgrzana do minimum 65°C , a na silnik pada światło o długości fali 365 nm . W takim układzie silnik zaczyna się obracać powodując przetoczenie auta po podłożu w sposób ciągły, dopóki źródło światła nie zniknie. Na tym rysunku przedstawiono również przemieszczenie się pojazdu w stosunku do punktu A [23, 24].

Ostatnim, o którym wspomnę, dosyć ciekawym sposobem poruszania się jest ruch cząsteczki nanorobaka. Jest on również indukowany promieniami świetlnymi, ale nanorobak ma zupełnie inne podwozie. Jego ruch polega na rotacyjnej zmianie izomeryzacji cząsteczki w podwoziu z *trans* do *cis*. Powoduje to podniesienie całej cząsteczki pojazdu do góry. Napromieniowanie dłuższą falą światła (o mniejszej energii) powoduje powrót cząsteczki do stanu pierwotnego, wraz z przesunięciem się po ogrzanej powierzchni (Rys. 15) [15].



Rysunek 15. Mechanizm poruszania się cząsteczki nanorobaka [15]
Figure 15. Nanoworm mechanism of movement [15]

5. ZASTOSOWANIE NANOTECHNOLOGII

5.1. W MEDYCYNIE

Pomimo że zastosowania nanotechnologii w medycynie są ciągle na etapie badań to i tak w diagnostyce jak oraz leczeniu, istnieje wiele przykładów wykorzystania tej nauki.

Nanomateriały stosowane są m.in. w identyfikacji biomarkerów, obrazowaniu patologicznych zmian tkanek czy nawet regeneracji tkanek. Najnowsze badania stosowane są w terapii nowotworów, chorób układu krążenia, chorób neurologicznych i innych. Do obrazowania narządów i tkanek zazwyczaj używa się nanocząstek i kropek kwantowych. W roku 1998 zastosowano znakowanie pierwotniaków pasożytniczych takich jak *Gardia lamblia* kropkami kwantowymi połączonymi z przeciwciałami w celu wykrycia pasożyta. Dało to do 1,5–1,9 razy silniejszy sygnał niż metody dotychczasowe oraz uzewnętrzniło doskonałą fosfolabilność, dłuższy czas fluorescencji i szersze pasmo absorpcji. Żeby było to możliwe konieczna była funkcjonalizacja nanostruktury przy użyciu pasującego liganda, swoistego dla receptora komórek, które obrazujemy. Dany nanomateriał może mieć np. właściwości fluorescencyjne, dzięki czemu po przyłączeniu się i ekspozycji na promieniowanie o długości fali wzbudzenia zobaczymy oznakowane komórki. Dzięki tym i kilku innym właściwościom kropki kwantowe są bardzo popularne przy obrazowaniu komórek nowotworowych. Właśnie tak zostały fluorescencyjnie zobrazowane komórki naskórkowego raka gardła przy użyciu kropek kwantowych z rdzeniami CdSe i InP. Innym przykładem może być nanocząsteczka kobaltu i żelaza powleczone złotem, mająca jednocześnie właściwości terapeutyczne w stosunku do komórek nowotworowych. Rdzeń Fe-Co dawał w tym przypadku możliwość obrazowania za pomocą magnetycznego rezonansu, a powłoka ze złota była inhibitorem proangiogenego czynnika wzrostu VEGF-165 [5, 27].

Nanostruktury mogą też posłużyć jako transportery leków na poziomie komórkowym. Znacznie polepsza to farmakokinetykę, a co za tym idzie lek szybciej się rozpuszcza, absorbuje i osiąga pożądane stężenie w tkance docelowej. Przykładem, gdzie mamy zapewniony efekt terapeutyczny i jednoczesną kontrolę tego procesu jest łączenie kropek kwantowych z lekami antynowotworowymi, np. hermetyzacja kropek w chitozanie z kwasem foliowym i substancją leczniczą – deksorubicyną. W ten sposób mogą być wykorzystane też nanorurki, najczęściej ZnO. Ta metoda powala na ciągłedozowanie leku..W takim przypadku nie dość, że mamy dostarczany lek to ZnO jest dodatkowo silnie bakteriobójczy oraz powoduje szybsze gojenie ran, poprzez jej wysuszenie [27].

Ze względu na ich unikalne struktury, nanomateriały mogą naśladować naturalne tkanki, a dzięki temu przysłużyć się do produkcji sztucznych narządów i tkanek. Mogą też działać jako wspomaganie dla tkanek podniszczonych, ułatwiając im regenerację. Około 2011 roku, stworzono tzw. nanołate, która pomaga regenerować

serce zniszczone po zawale. Wytworzono właśnie takie wspomaganie (rusztowanie) z nanorurek węglowych, w których środowisku dobrze namnażały się kardiomyocyty, budując nanołatę, którą potem można było wszczepić do uszkodzonego serca. Udało się również zregenerować tkankę kostną, dzięki nanohydroksyapatytowi w postaci granulek, który uczestniczył w zwiększaniu adhezji i proliferacji osteoblastów oraz w mineralizacji kości. W ostatnich latach mówi się, że będzie możliwe stworzenie i zaprogramowanie nanomaszyn (nanorobotów) naprawiających poszczególne komórki, w sposób bardziej precyzyjny niż jakikolwiek sprzęt wykorzystywany obecnie. Można by było nimi w bardzo szybki sposób (do kilku minut) usuwać zakażenia bakteryjne, zamiast stosowania terapii antybiotykowej przez kilka tygodni, czy nawet wykorzystywać je do przeprowadzania skomplikowanych operacji na poziomie komórkowym, takich jak wyeliminowanie wybranych komórek nowotworowych, bądź naprawy wcześniej zmienionych [5, 27].

5.3. W PRODUKCJI KOSMETYKÓW, ŻYWNOŚCI I W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Również w produkcji kosmetyków czy żywności wykorzystywana jest nanotechnologia. W przypadku tych pierwszych używane są np. nanocząstki, które znacznie polepszają skuteczność ich działania oraz bioprzyswajalność. Nanocząstki Au i Ag, mające wysoką aktywność biologiczną, mogłyby zastępować dotychczas stosowane środki konserwujące w kosmetykach. W kosmetyce używane są też tzw. nanokapsułki (pojemniki), w których zamykane są różne substancje biologicznie aktywne jak witaminy, ekstrakty roślinne czy olejki eteryczne – dzięki temu możliwa jest poprawa ich stopnia wchłaniania do organizmu [5].

W produkcji żywności nanomateriały służą głównie do produkcji opakowań, w postaci nanokompozytów polimerowych, ale istnieje też np. nanoemulsja, którą można stosować do produkcji lodów, śmietany i czekolady o obniżonych zawartościach tłuszczu i małej ilości kalorii. W ochronie środowiska natomiast nanomateriały stosowane są np. do odsalania wody, jej oczyszczania lub oczyszczania odpadów niebezpiecznych [5].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R.F. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, 1959, <http://www.phy.pku.edu.cn/~qhcao/resources/class/QM/Feynman%27s-Talk.pdf>; polskie tłumaczenie: R.F. Feynman, *Przyjemność poznawania*, Prószyński i S-ka, Warszawa, str. 107.
- [2] <https://www.britannica.com>
- [3] The Nobel Prize in chemistry 2016, *How molecules became machines*, The Royal Swedish Academy of Sciences.
- [4] K.E. Drexler, *Engines of creation: The coming era of nanotechnology*, Doubleday, 1986.
- [5] J.L. Sokół, *Ekonomia i Zarządzanie*, 2012, **4**, 18.

- [6] D. Fanfair, S. Desai, C. Kelty, *The early history of nanotechnology*, <https://cnx.org/content/m14504/1.1/>.
- [7] www.imm.org.
- [8] www.timetoast.com/timelines.
- [9] P. Ghosh, *Introduction to nanomaterials & nanotechnology*, <http://nptel.ac.in/courses/103103033/module9/lecture1.pdf>.
- [10] L. Scully, *Study Reveals Organic Semiconductors' Overwhelming Thermoelectric Efficiency*, April (2016): www.machinedesign.com.
- [11] D. Zherebetskyy, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Ali-visatos, L.-W. Wang, *Science*, 2014, **344**, 1380.
- [12] K. Purohit, P. Khitoliya, R. Purohit, *Int. J. Scient. Eng. Res.*, 2012, **3**, 79.
- [13] T. Sasaki, J.M. Guerrero, J. Tour, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8522.
- [14] *Technique for Synthetising nanomaterials*, 2016, https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture11_Synthesis.pdf.
- [15] G. Vives, J.M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 473.
- [16] G. Jimenez-Bueno, G. Rapenne, *Tetrahedron Letts.*, 2003, **44**, 6261.
- [17] L. Grill, K.H. Reider, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne, C. Joachim, *Sur. Science*, 2005, **584**, L153.
- [18] Y. Shirai, Y. Zhao, A.J. Osgood, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, C. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sasaki, J.-F. Morin, J.M. Guerrero, K.F. Kelly, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4854.
- [19] Y. Shirai, J.F. Morin, T. Sasaki, J.M. Guerrero, J.M. Tour, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1043.
- [20] Y. Shirai, Y. Zhao, L. Cheng, J.M. Tour, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2129.
- [21] T. Sasaki, A.J. Osgood, L.B. Alemany, K.F. Kelly, J.M. Tour, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 229.
- [22] E.R. Kay, D.A. Leigh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 10080.
- [23] J.-F. Morin, Y. Shirai, J.M. Tour, *Org. Letts.*, 2006, **8**, 1713.
- [24] P.-T. Chiang, J. Mielke, J. Godoy, J.M. Guerrero, L.B. Alemany, C.J. Villagómez, A. Saywell, L. Grill, J.M. Tour, *ACS Nano*, 2012, **6**, 592.
- [25] L. Grill, M. Alemany, K.-H. Reider, F. Moresco, G. Rapenne, C. Joachim, M.V. Peters, S. Hecht, *J. Scan. Probe Microsc.*, 2007, **2**, 19.
- [26] S. Khatua, J.M. Guerrero, K. Claytor, G. Vives, A.B. Kolomeisky, J.M. Tour, S. Link, *ACS Nano*, 2009, **3**, 351.
- [27] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Chemik*, 2012, **66**, 219.

Praca wpłynęła do Redakcji 14 grudnia 2018 roku

INFORMACJE

INFORMACJE REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja czasopisma „Wiadomości Chemicznych” zwraca się do wszystkich Autorów z prośbą o dołączanie do zgłaszanych prac, numerów ORCID (dla wszystkich autorów danej pracy). Numery te będą zamieszczane przy Państwa nazwiskach w tekstach, które będą publikowane.

CENY PRENUMERATY NA ROK 2019

Redakcja miesięcznika PTChem „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2019 r. będzie wynosiła **252 zł** dla instytucji i niezrzeszonych prenumeratorów indywidualnych. Dla członków PTChem **20 zł**. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank PEKAO SA
Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 50-950 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemiczne”
48 1240 6670 1111 0000 5649 8781

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTChem, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2019 wraz ze składką członkowską, wynosi **70 zł** (składka – 50 zł, prenumerata – 20 zł);
- emeryci, doktoranci oraz studenci płacą **35 zł** (składka – 15 zł, prenumerata – 20 zł); a nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą **40 zł** (składka – 20 zł, prenumerata – 20 zł).

Członkowie PTChem, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTChem Warszawa, ul. Freta 16
Bank BGŻ
54 2030 0045 1110 0000 0261 6290

Z wielkim bólem i smutkiem
oraz w poczuciu nieodżałowanej straty dla świata nauki
zawiadamy, że w piątek 15 marca 2019 roku zmarł

prof. dr hab. Robert Troć



profesor Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu,

pionier badań magnetycznych w ciekłym helu w Polsce
i wybitny badacz magnetyzmu związków uranu,

członek szeregu kadencji Rady Naukowej Instytutu,
wieloletni kierownik Zakładu Badań Magnetycznych
oraz Studium Doktoranckiego,
członek Polskiego Towarzystwa Fizycznego
i Polskiego Towarzystwa Chemicznego,

odznaczony Krzyżem Kawalerskim i Krzyżem Oficerskim
Orderu Odrodzenia Polski.

W osobie Pana Profesora utraciliśmy znakomitego uczonego,
Człowieka cieszącego się powszechnym i zasłużonym szacunkiem,
współpracownika, mentora oraz Przyjaciela.

Dyrekcja, Rada Naukowa i pracownicy INTiBS PAN we Wrocławiu

W dniu 8 grudnia 2018 roku w Gmachu Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej odbył się Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem. W Zjeździe wzięło udział 149 uczestników, z licznych ośrodków akademickich w Polsce. Przedstawiono 105 posterów z badań własnych oraz 28 posterów popularnonaukowych.

Podczas Zjazdu Zimowego SSPTChem mieliśmy okazję wysłuchać 4 wykładów zaproszonych gości:

Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

(Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej)

„Elektromobilność oczami projektantów baterii. Stracone złudzenia czy nadzieja na przyszłość?”

Dr hab. inż. Joanna Niedziółka-Jönsson

(Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk)

„Nanostruktury metaliczne w sensoryce”

Dr Wiktor Lewandowski

(Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)

„Dynamiczna samoorganizacja nanocząstek – od SSPTChem 2009 do dziś”

Dr hab. Agnieszka Szumna

(Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk)

„Peptydowe klatki molekularne – czyli jak i po co budować z ruchomych klocków”

Tradycyjnie wysłuchaliśmy laureatów konkursu na najlepszy zaprezentowany poster podczas Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej PTChem 2018. W tym roku byli to: **Jordan Sycz** (Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu), **mgr inż. Przemysław Siarkiewicz** (Politechnika Łódzka) oraz **mgr inż. Ewa Kozłowska** (Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu).

Podczas tegorocznego Zjazdu Zimowego po raz kolejny wyłoniliśmy autorów najlepszych posterów. Nagrody w kategorii najlepszy poster z badań własnych otrzymali:

[I stopień studiów]

Agnieszka Wysota

(Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu)

„Analiza zawartości głównych prenylowanych flawonoidów chmielu (*Humulus lupulus* L.) w ekstraktach z wychmielin”

[II stopień] **Adrian Walkowiak**

(Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu)

„Generowanie reaktywnych form tlenu w wyniku oddziaływania nadtlenu wodoru z katalizatorem Au/ZnO”

[III stopień] **mgr Paulina Mech**

(Uniwersytet Gdański)

„Badanie mechanizmu reakcji utleniania alkoholu benzyłowego przy użyciu kompleksu miedzi(II) z zasadą Schiffa w ujęciu teoretycznym”

Nagrodę w kategorii najlepszy poster popularnonaukowy otrzymała:

AleksandraFus

(Uniwersytet Jagielloński w Krakowie)

„Pochodzenie homochiralności cząsteczek biologicznych – ewolucja czy boska interwencja?”

W skład Komitetu Naukowego oceniającego prace weszli: **dr hab. inż. Joanna Niedziółka-Jönsson, dr hab. inż. Izabela Madura oraz dr Wiktor Lewandowski.**

Dodatkowo nagrody ufundowane przez Stowarzyszenie Środowisko dla Środowiska otrzymali:

Michał Gąsior

(Politechnika Warszawska)

„Biologia syntetyczna: przyszłość syntetycznej chemii organicznej?”

oraz

mgr inż. Natalia Barteczko

(Politechnika Śląska)

„Reakcja estryfikacji z udziałem protycznych cieczy jonowych na bazie kwasu siarkowego”.

Nagrodę ufundowaną przez Chemię Przemysłową otrzymała:

Karolina Opała

(Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie)

„Właściwości adsorpcyjne wysokoporowatych materiałów węglowych typu metaloorganicznego na bazie lantanu”.

Nagrodę publiczności otrzymała:

Daria Ślefarska

(Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach)

„Woltamperometryczna identyfikacja tymolu w produktach spożywczych”.

Patronat Honorowy nad Zjazdem objęli: Polskie Towarzystwo Chemiczne, JM Rektor Politechniki Warszawskiej oraz Marszałek Województwa Mazowieckiego.

Ponadto patronat nad wydarzeniem objęli: Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Instytut Chemii Prze-

mysłowej im. prof. I. Mościckiego oraz Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Patronat Medialny nad Zjazdem objęli: *Wiadomości Chemiczne*, *Chemia Przemysłowa*/kierunekchemia.pl oraz Laboratorium PRZEGLĄD OGÓLNOPOLSKI.

Partnerami Zjazdu Zimowego byli: Koło Naukowe Flogiston, Mazowsze, Stowarzyszenie Środowisko dla Środowiska oraz Warsaw Tourism.

Słowa podziękowań kierujemy również do grona sponsorów: ABL & E-Jasco Polska Sp. z o.o., Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Chemicznego, HYDROLAB POLSKA, Oficyna Edukacyjna * Krzysztof Pazdro Sp. z o.o., Wydawnictwo Naukowe PWN, SHIM-POL A.M. Borzymowski, SYNTHOS S.A., TriMen Chemical S.A., Balton, Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego, LDS Łazewski Depo i Wspólnicy Sp.k., Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej oraz Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.



SZYBKĄ ŚCIEŻKĄ – SZANSA NA ROZWÓJ W 2019 ROKU

Bodźcem wyznaczający siłę danego przedsiębiorstwa jest jego potencjał innowacyjny. Dlatego też coraz więcej firm z branży chemicznej opiera swoją działalność na poszukiwaniu nowych, lepszych rozwiązań. Narodowe Centrum Badań i Rozwoju przygotowało na 2019 rok nową ofertę programów horyzontalnych dedykowanych przedsiębiorcom inwestującym w rozwiązania przyszłości.

Spektrum działań Narodowego Centrum Badań i Rozwoju jest szerokie – jako agencja wykonawcza Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, realizuje zadania z zakresu polityki naukowej, naukowo-technicznej i innowacyjnej. Od momentu powstania, czyli przez ponad dekadę jako platforma skutecznego dialogu między środowiskiem nauki i biznesu, NCBR przeznaczyło już około 50 miliardów złotych na wsparcie prac badawczo-rozwojowych dla polskich przedsiębiorstw, uczelni oraz instytutów badawczych.

Największym źródłem finansowania projektów B+R skierowanym do przedsiębiorców jest Program Operacyjny Inteligentny Rozwój, w ramach którego NCBR realizuje konkurs „Szybka Ścieżka”. Podobnie, jak w latach ubiegłych, o dofinansowanie mogą ubiegać się projekty, których efektem będzie stworzenie i wprowadzenie na rynek nowego lub znacząco ulepszanego produktu, usługi czy procesu. Już dziś firmy zrzeszone w Polskiej Izbie Przemysłu Chemicznego z powodzeniem starają się o dofinansowanie w ramach tego programu – *W polskim przemyśle chemicznym wyraźnie widoczna jest tendencja dążenia do innowacyjności, którą mamy nadzieję podtrzymać, jak również stymulować dzięki uruchamianiu takich programów horyzontalnych jak „Szybka Ścieżka”. Jest to ogromna szansa na rozwój dla przedsiębiorstw* – mówi dyrektor NCBR prof. Maciej Chorowski.

Szybka Ścieżka do innowacji

Dlaczego warto zwrócić szczególną uwagę na Szybka Ścieżkę? Konkurs NCBR jest skierowany do mikro, małych, średnich oraz dużych przedsiębiorstw, a także konsorcjów (w tym naukowo-przemysłowych). Konkurs daje większą szansę na uzyskanie dofinansowania, ze względu na tak istotne kwestie, jak chociażby: brak ograniczeń zakresu tematycznego, szybszą informację zwrotną o przyznaniu dofinansowania, czy też znacznie częstsze nabory wniosków.

To, co wyróżnia Szybka Ścieżkę to przede wszystkim wspomniany brak zakresu tematycznego. Wymagania ogólne odnośnie tematyki projektu zostały zapisane w wykazie Krajowych Inteligentnych Specjalizacji, które swym zakresem obejmują również branżę chemiczną. Pozwala to na udział projektów o zróżnicowanej tematyce, co jest szczególnie istotne w zmieniających się warunkach rynkowych i technologicznych, gdzie czynnikiem decydującym o przewadze konkurencyjnej jest nieraz szybkość wdrożenia projektu, a dostęp do finansowania warunkuje „być albo nie być” całego przedsięwzięcia.

Dofinansowanie – ile i na co?

W ramach programu „Szybka Ścieżka” otrzymać można nawet do 80% dofinansowania na realizację projektu B+R. Na co konkretnie można przeznaczyć te środki? NCBR wesprze przedsiębiorcę m.in. w wynagrodzeniu kadry badawczo-rozwojowej, zarządzającej czy personelu pomocniczego. Wśród kosztów kwalifikowanych ująć można także usługi badawcze, amortyzację lub leasing aparatury oraz wynajem laboratorium. Pieniądze z dofinansowania można przeznaczyć również na zakup materiałów niezbędnych do realizacji projektu.

Dodatkowo istnieje możliwość sfinansowania do 90% kosztów prac przedwdrożeniowych, czyli np. badania rynku przed wprowadzeniem nowego produktu czy usługi lub kosztów wymaganej certyfikacji rozwiązania. Całkowita wartość kosztów kwalifikowanych projektu nie może przekroczyć 50 mln euro.

Terminy i budżety konkursów

Szybka ścieżka dla MŚP z certyfikatem Seal of Excellence, budżet: 50 mln zł, konkurs ogłoszony: 15 lutego 2019 r.

Szybka ścieżka dla MŚP, dużych firm oraz konsorcjów (także z udziałem jednostek naukowych), budżet I konkursu: 1 050 mln zł, ogłoszenie konkursu: 28 lutego 2019 r.

Szybka ścieżka dedykowana projektom na rzecz dostępności, budżet: 50 mln zł, ogłoszenie konkursu: 28 lutego 2019 r.

Szybka ścieżka dla MŚP, dużych firm oraz konsorcjów (także z udziałem jednostek naukowych), budżet II konkursu: 1 100 mln zł, ogłoszenie konkursu: 14 sierpnia 2019 r.

Informacja to podstawa

W 2019 roku NCBR kontynuować będzie cykl „NCBR dla firm – wsparcie dla przedsiębiorców z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój”, w ramach którego pracownicy i eksperci Centrum poprowadzą prezentację nt. aktualnej oferty NCBR z POIR oraz indywidualne spotkania dla przedsiębiorców. Podczas warsztatów uczestnicy poznają możliwości uzyskania dotacji głównie w ramach programu „Szybka Ścieżka”. Natomiast podczas indywidualnych spotkań z ekspertami branżowymi i biznesowymi będą mieli możliwość przeanalizowania założeń swojego innowacyjnego pomysłu oraz uzyskania porad nt. dobrych praktyk w zakresie przygotowania projektu badawczo-rozwojowego. Szczegóły i harmonogram spotkań, które odbywać się będą w całej Polsce, dostępne są na stronie:

<https://www.ncbrdlafirm.pl/>



**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

1. Tytuł konferencji

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD; www.ksd.umk.pl)

2. Termin i miejsce

16-18.06.2019r., **miejsce:** Ośrodek Konferencyjno-Wypoczynkowy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Bachotek, k. Brodnicy

3. Dane organizatora

Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego IX KSD, Dziekan Wydziału Chemii UMK

– prof. dr hab. Edward Szlyk

Komitet organizacyjny

- prof. dr hab. H. Kaczmarek - Kierownik Studiów Doktoranckich WCh UMK
- dr hab. I. Łakomska, prof. UMK
- dr hab. U. Kielkowska
- dr hab. J. Ścianowski
- dr hab. J. Nowaczyk
- dr hab. A. Nowaczyk
- dr A. Filipiak-Szok
- dr A. Kmieciak
- mgr S. Grabska
- mgr S. Kowalska
- mgr N. Stachowiak

4. Zasięg konferencji

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD) **ma zasięg ogólnopolski**. Każdego roku przyjeżdżają do nas doktoranci z Uczelni oraz Jednostek Badawczych z całej Polski (podczas X KSD w 2016 roku gościliśmy doktorantów m.in. z UMK, CM UMK w Bydgoszczy, UKW, UTP w Bydgoszczy, UW, PW, WAT w Warszawie, AGH, UJ w

BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU

Wydział Chemii

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

e-mail: ksd@umk.pl

www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU





**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

Krakowie, UŁ, PŁ w Łodzi, UG, GUM w Gdańsku, UŚ w Katowicach, UW, UM we Wrocławiu, UP, UM w Poznaniu, UP w Lublinie, UWM w Olsztynie, ZUT, PUM w Szczecinie, UJK w Kielcach, PCz w Częstochowie, UZ w Zielonej Górze oraz Instytuty PAN z Warszawy, z Sopotu, z Lublina).

5. Przewidywana liczba uczestników

Przewidywana liczba Uczestników, zaproszonych Gości, członków Jury, Kadry Naukowej, Komitetu Organizacyjnego w liczbie **200 osób**).

6. Charakter konferencji (cykliczna, jednorazowa)

konferencja charakter cykliczny. W tym roku organizowana jest już po raz trzynasty, a swój początek ma 2008 roku.

7. Opis merytoryczny

XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie (XIII KSD) jest skierowane do doktorantów, młodych doktorów, przedstawicieli świata nauki reprezentujących wszystkie uczelnie wyższe, jednostki PAN z całej Polski, a także Europy. **XIII KSD** ma charakter interdyscyplinarny i kierowane jest do młodych adeptów nauki realizujących swoje badania w zakresie chemii, fizyki i nauk technicznych, farmacji, medycyny, biologii i nauk przyrodniczych. Podczas Seminarium uczestnicy prezentują wyniki w formie komunikatu ustnego lub posteru na trzech równoległe trwających sekcjach: nauk chemicznych, biologiczno-medycznych i techniczno-fizycznych. Wszystkie wystąpienia są oceniane przez specjalistów z danej dziedziny, którymi są pracownicy naukowci wydziałów naszego Uniwersytetu oraz innych szkół wyższych. Najlepsze wystąpienia ustne oraz postery są nagradzane przez komisje oceniające dane dziedziny wiedzy. Dzięki temu spotkaniu naukowcy nie tylko mogą zaprezentować wyniki badań własnych i zapoznać się z tematyką badawczą kolegów, ale także jest to wyjątkowa okazja do wymiany pomysłów, wspólnych dyskusji i nawiązania współpracy międzyuczelnianej.

BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: ksd@umk.pl
www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU





**XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie
16 - 18 czerwca 2019, Bachotek k. Brodnicy**

KSD odbywa się pod patronatem honorowym J.M. Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika - prof. dr hab. A. Tretyna, Dziekana Wydziału Chemii UMK - prof. dr hab. E. Szłyka, Prezydenta Miasta Torunia - Michała Zaleskiego, Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego – P. Calbeckiego, PTChem Oddział Toruński, SITPChem.

8. Wnioskowana forma wsparcia:

- wsparcie finansowe;
- przekazanie materiałów promujących firmę (m.in. notatniki, długopisy, teczki, torby, itp.);
- ufundowanie nagród przyznanych za najlepsze wystąpienia ustne i posterowe.

W zamian za wsparcie finansowe zaoferować możemy:

- umieszczenie logo firmy/insynuacji Sponsora i Patrona na stronie internetowej Konferencji (www.ksd.umk.pl), w broszurach i plakatach informacyjnych, w materiałach konferencyjnych;
- możliwość uczestnictwa przedstawicieli firmy w uroczystym rozpoczęciu bądź zakończeniu Konferencji, lub podczas trwania Konferencji (stoisko firmowe);
- umieszczenie dostarczonego baneru, plakatu w Sali Obrad na Wydziale Chemii;
- umieszczenie nazwy Patrona i Sponsora w pisemnym sprawozdaniu z konferencji

Jednocześnie zobowiązujemy się do przedstawienia materiałów konferencyjnych, broszur, plakatów, itp. oraz sprawozdań, w których ukaże się relacja z konferencji.

Lączę wyrazy szacunku

Prof. dr hab. Edward Szłyk
Dziekan Wydziału Chemii UMK
Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego XIII KSD

BIURO KONFERENCJI:

UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: ksd@umk.pl
www.ksd.umk.pl



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU



ZARZĄD SEKCJI STUDENCKIEJ
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
ZAPRASZA NA

ZJAZD WIOSENNY SSPTCHEM

USTRŃ 10-14 IV 2019



REJESTRACJA
10 II 2019



ssptchem.pl



[/ssptchem](https://www.facebook.com/ssptchem)



ssptchem.zjazdy@gmail.com

PATRONAT MEDIALNY PUBLIKACJI KSIĄŻKOWYCH
WYDAWNICTWA NAUKOWEGO PWN SA

„Wiadomości Chemiczne” objęły patronatem medialnym ostatnie publikacje książkowe Wydawnictwa Naukowego PWN SA, które mogą być niezwykle interesujące i przydatne dla społeczności polskich chemików:

Arthur Israel-Vogel

Preparatyka organiczna

(z ang. przełożyli: Maria Bukowska, Daniela Buza, Ewa Kołaczkowska, Mariola Koszytkowska-Stawińska, Hanna Krawczyk, Tadeusz Mizerski, Magdalena Popławska, Przemysław Szczeciński)

Renata Jastrząb, Romualda Bregier-Jarzębowskiej, Małgorzata T. Kaczmarek,
Martyny Nowak

Zbiór zadań z podstaw chemii

Grzegorz Wielgosiński, Roman Zarzycki

Technologie i procesy ochrony powietrza

Maria Cieślak-Golonka, Jan Starosta, Anna Trzeciak

Chemia koordynacyjna w zastosowaniach

Wiktor Kubiński

Wybrane metody badania materiałów. Badanie metali i stopów

Praca zbiorowa pod redakcją Kamilli Małek

Spektroskopia oscylacyjna. Od teorii do praktyki

Zdzisław Migaszewski, Agnieszka Gałuszka

Geochemia środowiska

Robert J. Whitehurst, Marten Van Oort

Enzymy w technologii spożywczej

Jan F. Rabek

Współczesna wiedza o polimerach. Tom 1. Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze

Jan F. Rabek

Współczesna wiedza o polimerach. Tom 2. Polimery naturalne i syntetyczne, otrzymywanie i zastosowania

Praca zbiorowa pod redakcją Anny Swiderskiej-Środy, Witolda Wojkowskiego,
Małgorzaty Lewandowskiej i Krzysztofa J. Kurzydłowskiego

Świat nanocząstek

Praca zbiorowa pod redakcją Kamili Żelechowskiej
Nanotechnologia w praktyce

Gottfried W. Ehrenstein, Żaneta Brocka-Krzemińska
Materiały polimerowe. Struktura, właściwości, zastosowanie

Witold M. Lewandowski, Robert Aranowski
Technologie ochrony środowiska w przemyśle i energetyce

Praca zbiorowa pod redakcją Zdzisława E. Sikorskiego i H. Staroszczyk
Chemia żywności t.1 Składniki żywności oraz t.2 Biologiczne właściwości składników żywności

John McMurry, z ang. tłumaczyli Henryk Koroniak, Jakub Grajewski,
Katarzyna Koroniak-Szejn, Jan Milecki
Chemia organiczna (tom 1-5)

Takemura Masaharu
Mangowy przewodnik. Biochemia

Schmidt-Szałowski Krzysztof, Krawczyk Krzysztof, Petryk Jan, Sentek Jan
Obliczenia technologiczne w przemyśle chemicznym

Andrzej Żarczyński
Emisje organicznych związków chloru. Źródła, oddziaływanie na środowisko i przeciwdziałanie

Inżynieria metali i ich stopów. Wyd. 2 zm (I w PWN) praca zbiorowa

Ochrona środowiska dla inżynierów, praca zbiorowa

Zygryd Witkiewicz, Waldemar Wardencki
Chromatografia gazowa Wyd. 3 (I w PWN)

Wirusologia
red. nauk. Anna Goździcka-Józefiak

Lubert Stryer
Biochemia Wyd. 5

Witold M. Lewandowski, Robert Aranowski
Technologie ochrony środowiska w przemyśle i energetyce

Praca zbiorowa pod redakcją Zdzisława E. Sikorskiego i H. Staroszczyk
Chemia żywności

t. 1 *Składniki żywności oraz*

t. 2 *Biologiczne właściwości składników żywności*

John McMurry, z ang. tłumaczyli Henryk Koroniak, Jakub Grajewski, Katarzyna Koroniak-Szejn, Jan Milecki
Chemia organiczna (tom 1-5)

W najbliższych numerach czasopisma „Wiadomości Chemiczne” ukażą się recenzje następujących książek objętych planem wydawniczym PWN na rok 2018

Takemura Masaharu
Mangowy przewodnik. Biochemia

Krzysztof Schmidt-Szałowski, Krzysztof Krawczyk, Jan Petryk, Jan Sentek
Obliczenia technologiczne w przemyśle chemicznym

Andrzej Żarczyński
Emisje organicznych związków chloru. Źródła, oddziaływanie na środowisko i przeciwdziałanie

Praca zbiorowa
Inżynieria metali i ich stopów. Wyd. 2 zm. (I w PWN)

Praca zbiorowa
Ochrona środowiska dla inżynierów

Zygfried Witkiewicz, Waldemar Wardencki
Chromatografia gazowa. Wyd. 3 (I w PWN)

red. nauk. Anna Goździcka-Józefiak
Wirusologia

Lubert Stryer
Biochemia. Wyd. 5

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł
Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów. Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywiduali chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

M. Zabłocka-Malicka, *Ruchliwość jonów w podwójnych układach stopionych soli*, cena 8 zł.

Praca zbiorowa, *Nanomateriały*, red. D. Hreniak, W. Łojkowski, W. Stręk, M. Suszyńska, cena 25 zł.

Praca zbiorowa, *Ogniwa paliwowe – nowe kierunki rozwoju*, red. H. Drulis, J. Hanuza, D. Hreniak, M. Miller, G. Paściak, W. Stręk, cena 20 zł

Glosariusz nazw klas związków organicznych i reaktywnych produktów pośrednich oparty na strukturze (Zalecenia IUPAC 1994), red. i tłum. F. Kaźmierczak i J. Gawroński, cena 16 zł.

Od substacji prostych do życia. Świat RNA – początki życia na Ziemi, Zdzisław Chilmonczyk – NAKŁAD WYCZERPANY.

Profesor Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska. 1908–1991 w setną rocznicę urodzin, cena 12,00 zł.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część I. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna.

Chemia koordynacyjna w Polsce. Część II. Nakład wyczerpany, dostępna wersja elektroniczna

Chemosensory optyczne oraz materiały rozpoznawcze dla jonów metali w roztworach, Krzysztof Kledzik, cena 22,00 zł.

Obliczenia teoretyczne stałej ekranowania magnetycznego i stałych strzężeń spinowo-spinowych. Teobald Kupka cena 20,00 zł.

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: Bank PEKAO SA O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, NRB 48 1240 6670 1111 0000 5649 8781.

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne **wartościowe** materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkową ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informację na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNISW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamania i naruszania zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również **za strony drukowane w kolorze** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów**: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., **nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych**).
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
 - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
 - pełne imiona i nazwiska autorów wraz z numerami ORCID,
 - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
 - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
 - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**

- **notki o autorach** pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji),

- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
- **dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.**
- **Tabele, rysunki, fotografie**
Tabele i rysunki **powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście** oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczotki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.
Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).
Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, **każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.**
- **Piśmiennictwo cytowane**
Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.
W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.
[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.
[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.
W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.
[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.
[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999
W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.
[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać **jeden** plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkowało **czarno-białym wydrukiem wersji papierowej**. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysłać pocztą elektroniczną na adres: *beata.swiatek-tran@chem.uni.wroc.pl* lub *wchem@chem.uni.wroc.pl*, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Od Redakcji	1
Słowo wstępne	3
Sławomir BERSKI: Zastosowanie topologicznej analizy funkcji lokalizacji elektronów (ELF) do badania struktury elektronowej molekuł	5
Małgorzata DOMAGAŁA, Justyna DOMINIKOWSKA, Marcin PALUSIAK: Efekt kooperatywności oddziaływań niekowalencyjnych w wybranych układach molekularnych stabilizowanych wiązaniami wodorowymi i halogenowymi	33
Halina SZATYŁOWICZ, Nina SADLEJ-SOSNOWSKA, Aneta JEZIERSKA: Charakterystyka mocy poszczególnych wiązań wodorowych w parach zasad DNA	53
Aneta JEZIERSKA, Jarosław J. PANEK, Kacper BŁAZIAK: Właściwości wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w wybranych <i>N</i> -tlenkach pochodnych chinoliny	75
Maciej GIERADA, Jarosław HANDZLIK: Teoretyczne badania katalizatora CrO _x /SiO ₂	97
Rafał BARZYK: Nanomaszyny molekularne	115
Informacje	141

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Wojciech BAL: Dobry amyloid β ? Właściwości chemiczne peptydów $A\beta_{4-x}$ wskazują na ich znaczenie
- Jakub GRUSZKA, Julita MALEJKO, Beata GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ: Nanocząstki tlenku tytanu (IV) – zastosowanie w produktach użytkowych, badania właściwości i oznaczanie techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną pracującą w trybie pojedynczej cząstki
- Dominika ZYCH, Joanna DRZEŹDZON, Lech CHMURZYŃSKI, Dagmara JACEWICZ: Efekt kooperatywności oddziaływań niekowalencyjnych w wybranych układach molekularnych stabilizowanych wiązaniami wodorowymi i halogenowymi



Patronat Narodowy
Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej
Andrzeja Dudy
w Stulecie Odzyskania Niepodległości



62. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Warszawa, 2-6 września 2019

www.zjazdptchem2019.ch.pw.edu.pl



ORGANIZATORZY I INSTYTUCJE WSPIERAJĄCE

