

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2020

(74)

9 - 10

(879 – 880)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

RADA REDAKCYJNA

IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GÓRECKI,
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

PIOTR J. CHMIELEWSKI

P. O. SEKRETARZA REDAKCJI

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: biuro@ptchem.pl

JACEK MALINOWSKI (KOLPORTAŻ)

e-mail: kolportaz@ptchem.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<https://ptchem.pl/pl/chem-news>

©Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Warszawa 2019

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Obsługa artykułów:

Joanna Drzeżdżon

Skład i przygotowanie do druku:

Mateusz Drzeżdżon

Druk:

Sowa Sp. z o.o.

ul. Raszyńska 13, 05-500 Piaseczno

Tel.: +48(22) 431 81 40

Fax. +48(22) 431 81 50

e-mail: sowadruk@sowadruk.pl

**ZESZYT DEDYKOWANY PROFESOROWI
ZDZISŁAWOWI LATAJCE
Z OKAZJI JUBILEUSZU URODZIN**



Profesor Zdzisław Latajka urodził się 22 października 1948 roku w Ostrowie Wielkopolskim. Po ukończeniu I Liceum Ogólnokształcącego w Ostrowie Wielkopolskim rozpoczął studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego na kierunku chemia. W 1971 roku uzyskał tytuł magistra chemii (dyplom z wyróżnieniem). Pracę doktorską pt. „Badania struktury elektronowej kompleksów molekularnych metodami chemii kwantowej” wykonaną pod opieką prof. dr hab. Henryka Ratajczaka obronił w 1978 roku na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Na podstawie rozprawy habilitacyjnej pt. „Teoretyczne badania oddziaływań międzycząsteczkowych – problem wyboru bazy funkcyjnej” uzyskał w 1992 roku stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej. Za rozprawę habilitacyjną w 1993 roku otrzymał nagrodę indywidualną Ministra Edukacji Narodowej. Tytuł profesora nauk chemicznych uzyskał w 1999 roku, natomiast od 2002 roku jest profesorem zwyczajnym na Uniwersytecie Wrocławskim. W latach 1996 – 2019 był Kierownikiem Zespołu Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

Ważnym etapem w Jego karierze był szereg krótko- i długoterminowych staży naukowych w Wielkiej Brytanii, USA i Japonii, które odbył w latach 1978 - 1991. Jako profesor wizytujący był zatrudniony w Laboratoire de Spectrochimie Moleculaire, Universite Pierre et Marie Curie, Paris (Francja) i Laboratoire de Chimie Theorique, Universite de Nancy I, Vandoeuvre-les-Nancy (Francja).



Zdzisław Latajka – Japonia – Institute for Molecular Science Computer Center, 1984 rok

Profesor Zdzisław Latajka jest specjalistą w zakresie chemii kwantowej układów molekularnych. Jego oryginalny wkład w tę dziedzinę nauki dotyczy badania reaktywności chemicznej, oddziaływań międzycząsteczkowych, dynamiki ruchu protonu w układach z wiązaniem wodorowym i analizy wiązań chemicznych, przede wszystkim w układach molekularnych zawierających atom gazu szlachetnego. W badaniach stosuje zaawansowane metody chemii kwantowej oraz nieempiryczne metody dynamiki molekularnej.

Wśród najważniejszych osiągnięć naukowych Jubilata wymienić można:

- W 1984 roku, wraz ze Stevem Scheinerem, wykazał, że wzbogacenie baz funkcyjnych o funkcje rozmyte znacząco poprawiają opis oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez redukcję błędu superpozycji bazy funkcyjnej (BSSE) i lepszy opis momentów elektrycznych monomerów. Była to jedna z pierwszych, jeśli nie pierwsza praca w literaturze światowej, w której wykazano ważną rolę funkcji rozmytych.
- Opracował nowe bazy funkcyjne do opisu kompleksów molekularnych polegające na optymalizacji wykładników funkcji gaussowskich w otoczeniu molekularnym, a nie w atomach.
- Jako jeden z pierwszych Profesor Latajka zwrócił uwagę na ważność tzw. II-go rzędownego błędu superpozycji bazy funkcyjnej w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych, tj. wpływu BSSE na momenty elektryczne i polaryzowalność monomerów.
- Opracował nową metodę uproszczonego obliczania błędu superpozycji bazy funkcyjnej w układach złożonych z wielu ciał (klasterów molekularnych).
- Zaproponował modyfikację funkcjonału hybrydowego typu B3P86 do opisu układów z wiązaniem wodorowym i procesów przenoszenia protonu w mostkach wodorowych. Zmodyfikowany funkcjonał hybrydowy (B3(M)P86) wręcz idealnie reprodukuje wielkość bariery dla ruchu protonu w mostku wodorowym.
- Wykazał, że BSSE nie ma większego wpływu na wielkość bariery dla ruchu protonu w mostkach wodorowych.
- Wraz ze Stevem Scheinerem, na podstawie bardzo dokładnych badań powierzchni energii potencjalnej, przedstawił poprawną strukturę dimeru amoniaku. Do czasu opublikowania tych wyników struktura w obliczeniach była podobna do struktury dimeru wody (tj. liniowa struktura wiązania wodorowego N-H...N).
- Na podstawie obliczeń metodami chemii kwantowej wykazał możliwość wystąpienia pary jonowej z wiązaniem wodorowym dla układów aminy – HCl w fazie gazowej. Była to pierwsza publikacja na ten temat w literaturze, a przedstawione wnioski zostały potwierdzone eksperymentalnie w fazie gazowej dopiero po kilku latach od opublikowania tej pracy. Ponadto, ruch protonu w mostku wodorowym był opisany krzywą z pojedynczym minimum, a nie podwójnym jak sugerowały zarówno badania doświadczalne (na ogół w roztworach) i wcześniejsze obliczenia metodami chemii kwantowej. Badania na ten temat rozszerzono na inne podobne kompleksy a wyniki zostały opublikowane w kolejnych publikacjach.

- Profesor Latajka wykazał bardzo ważną rolę otoczenia na kształt krzywej energii potencjalnej dla ruchu protonu w mostkach wodorowych oraz możliwość indukowania procesu przeniesienia protonu w mostkach wodorowych od kwasu do zasady w układach klasterowych. Były to jedne z pierwszych prac na ten temat w literaturze światowej.
- Na podstawie symulacji metodą Path Integral Molecular Dynamics (PIMD) wykazał bardzo ważną rolę efektów kwantowych w poprawnym opisie ruchu protonu w silnych wiązaniach wodorowych i to zarówno dla układów w fazie gazowej jak i w kryształach. Ponadto wykazał, że obraz uzyskany na podstawie obliczeń tzw. statycznymi metodami chemii kwantowej dla ruchu protonu w mostkach wodorowych (czyli jak to się robi w większości prac na ten temat) bardzo mocno różni się od opisu otrzymanego za pomocą metod dynamiki molekularnej typu *ab initio*.
- Wykazał, że obserwowana w badaniach doświadczalnych ciągła absorpcja w widmach IR dla drgania rozciągającego X-H (rzędu aż do tysiąca cm^{-1}) w układach z silnymi wiązaniami wodorowymi jest związana z dużą ruchliwością protonu w tych mostkach wodorowych.
- Na podstawie dokładnej analizy wyników symulacji metodą Car-Parrinello MD dla układów z silnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym w roztworach wodnych Profesor Latajka wykazał możliwość pojawienia się tzw. solwatomerów, co wcześniej sugerował C.L. Perrin na podstawie badań doświadczalnych.
- Współpracując z grupą eksperymentalną M. Räsänen z Uniwersytetu w Helsinkach zajął się wyjaśnieniem natury wiązań chemicznych w „egzotycznych”, z chemicznego punktu widzenia, molekułach HNgY (Ng – atom gazu szlachetnego, Y – atom lub grupa atomów o stosunkowo dużej elektroujemności). W szeregu prac na podstawie topologicznej analizy ELF oraz metody AIM wykazał, że wiązanie H-Ng jest wiązaniem kowalencyjnym (!), natomiast wiązanie Ng – Y jest typowym wiązaniem jonowym.

Profesor Zdzisław Latajka opublikował przeszło 240 prac naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej. Ponadto na konferencjach międzynarodowych miał 151 prezentacji, w tym 45 wykładów na zaproszenie. Wg. Web of Science jego prace były cytowane przez innych autorów ponad 4300 a wartość indeksu Hirscha wynosi 34. Wypromował 11 doktorów. Kierował 10 projektami badawczymi finansowanymi przez: Komitet Badań Naukowych, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Jest członkiem Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego, członkiem zarządu Polsko-Czeskiego Towarzystwa Naukowego (od 2007 r.) oraz członkiem korespondentem The European Academy of Sciences, Arts and Humanities, Paris (od 2001 r.). Od 1994 roku jest członkiem kolegium redakcyjnego a w latach 2008-2019 roku redaktorem naczelnym czasopisma Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Wiadomości Chemiczne” a od 2016 r. „Structural Chemistry” wydawanego przez wydawnictwo Springer.

Poza pracą naukową Jubilat zawsze angażował się w pracę organizacyjną na rzecz Uniwersytetu Wrocławskiego oraz miasta Wrocławia. Profesor Zdzisław Latajka pełnił szereg funkcji na uczelni i poza nią. W latach 1993 – 1995 był zastępcą dyrektora ds.

dydaktycznych Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W latach 1995 – 1999 pełnił funkcję prorektora ds. badań naukowych i współpracy międzynarodowej a w latach 2002 – 2005 był Rektorem Uniwersytetu Wrocławskiego. Ponadto w latach 1998 – 1999 był członkiem: Uniwersyteckiej Komisji Akredytacyjnej (w latach 1998 - 1999), Rady Głównej Szkolnictwa Wyższego (1999 – 2001), Zarządu Niemiecko-Polskiego Towarzystwa Uniwersytetu Wrocławskiego (od 2002 r.), Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu (od 2003 r.), Management Committee of the COST Chemistry Action D26 „Integrative computational chemistry” (w latach 2005 – 2007), The Advisory Board of the Horizons in Hydrogen Bond Research (od 2009 r.) i członkiem Komisji Nagrody Polskiego Towarzystwa Chemicznego im. Aleksandra Zamojskiego (od 2010 r.). Ponadto był: ekspertem „Domain Committee Chemistry and Molecular Sciences and Technologies – COST Programme (od 2006 r.), przewodniczącym Rady Fundacji dla Uniwersytetu Wrocławskiego (od 2007 r.) oraz prezesem Stowarzyszenia Wiedzy Obywatelskiej (organizacji pożytku publicznego, w latach 2007 – 2014).



Wisława Szymborska w gabinecie Rektora, 2003 rok

Profesor Zdzisław Latajka został odznaczony m.in. Złotym Krzyżem Zasługi (2000 r.), Medalem Edukacji Narodowej (2001 rok), Krzyżem Zasługi I Klasy Orderu Zasługi Republiki Federalnej Niemiec (2007 r.), Złotym Medalem Uniwersytetu Wrocławskiego (2009 r.) i Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski (2009 r.).

Jubilat od roku 1971 pozostaje w związku małżeńskim z żoną Grażyną, ma syna i dwóch wnuków – Pawła i Jana. Jego największą pasją jest historia, a w szczególności historia Wrocławia i wrocławskich uczelni.

*Dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. uczelni
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański*

*Dr hab. Rafał Latajka, prof. uczelni
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska*

**WIĄZANIE TRIELOWE, TETRELOWE,
PNIKOGENOWE, CHALKOGENOWE,
HALOGENOWE, AEROGENOWE.
ODDZIAŁYWANIA NIEKOWALENCYJNE
PIERWIASTKÓW BLOKU P**

**TRIEL, TETREL, PNICOGEN, CHALCOGEN,
HALOGEN, AEROGEN BONDS. NON-COVALENT
INTERACTIONS OF P BLOCK ELEMENTS**

Wiktor Zierkiewicz, Mariusz Michalczyk

*Politechnika Wrocławska, Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: wikt.zierkiewicz@pwr.edu.pl, mariusz.michalczyk@pwr.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie – dziura σ i dziura π

1. Wiązanie trielowe (13 grupa: B, Al, Ga, In, Tl)
2. Wiązanie tetrelowe (14 grupa: C, Si, Ge, Sn, Pb)
3. Wiązanie pnikogenowe (15 grupa: N, P, As, Sb, Bi)
4. Wiązanie chalkogenowe (16 grupa: O, S, Se, Te, Po)
5. Wiązanie halogenowe (17 grupa: F, Cl, Br, I, At)
6. Wiązanie aerogenowe (18 grupa: Ar, Kr, Xe)

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Wiktor Zierkiewicz ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (1995). Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w roku 2003, a doktora habilitowanego nauk chemicznych na tym samym wydziale w roku 2014. Od roku 2019 pracuje na stanowisku profesora uczelni Politechniki Wrocławskiej pełniąc funkcję kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej. Jego zainteresowania badawcze skupiają się na problematyce oddziaływań niekowalencyjnych. W jego dorobku naukowy znajduje się ponad 80 publikacji, które ukazały się w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.



<https://orcid.org/0000-0002-4038-5959>

Mgr inż. Mariusz Michalczyk w 2013 roku ukończył studia (I a następnie II stopnia) na Politechnice Wrocławskiej na Wydziale Chemicznym. W ciągu następnych dwóch lat ukończył kolejne studia II stopnia również na Wydziale Chemicznym na kierunku Chemia, specjalność Analityka środowiskowa i żywności. Od roku 2019 pracuje na stanowisku asystenta badawczo-dydaktycznego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej. W jego dorobku naukowym znajduje się 30 publikacji.



<https://orcid.org/0000-0002-6495-6963>

ABSTRACT

It is widely accepted that hydrogen bonds contribute into a variety of meaningful processes in nature and human body which has reflection in the lion's share of the scientific community attention over the last decades. Recent years have seen a veritable explosion of research into noncovalent interactions that are analogous to the commonly acknowledged H-bonds. It became obvious that detailed investigation of these types of short contacts should be extensively considered as the main target for theoretical chemistry. In 2007 the article described the σ -hole concept enlightened the phenomena of the halogen bond. Later extensions of this concept into the other elements in periodic table provided the necessary knowledge about the origin of these interactions and gave arise for introducing the other members of the σ -hole bonds family as the chalcogen, pnictogen, tetrel and triel bonds or even those involving noble gases.

The foundation of the σ -hole theory is the presence of the region of thinned electronic density caused by the anisotropic accumulation of the negative charge on the σ covalent R-X bond (where X= halogen) what causes the rising of positive electrostatic potential on the outer side of X atom. This particular location becomes the binding site for the approaching nucleophile. As the σ -hole is located in plane of molecule on an extension of covalent bond, some molecules also contain a π -hole region situated above and below the plane of the molecular framework.

In current work the representative examples of complexes bonded through the σ - or π -holes and their most important features have been briefly given. The main goal was to show the diversity of this type of interaction which covers nearly all the elements of the block *p* of periodic table.

Triel bonds are produced mainly by π -hole interaction with Lewis bases and can be characterized by different nature for different elements (boron complexes are stabilized by electrostatics and charge transfer, while Al and Ga ones mostly by electrostatics).

In tetrel, pnictogen and chalcogen bonded complexes it has been shown that during the process of dimerization the substantial geometric distortion is observed on the σ -hole donor molecules. It causes the creation of the second complexation path – through newly created π -hole. In chalcogen bonded complexes the alternative dimer is stabilized by π -hole and something like “deformed σ -hole” due to presence of lone electron pair of chalcogen.

Within the halogen bonds one can highlight the issue of weakening the negative hyperconjugation on the molecules of methylated derivatives of ammonia (like methylamine). It is caused by the appearing of σ -hole donor (FCCl₃) which takes control of the majority part of intramolecular charge transfer and in this way enhances the link between subunits at the price of hampering the internal conjugation.

Finally, the short report of aerogen bonds in literature is inserted in the last chapter of current paper. Some molecules with noble gases connected with highly electron-withdrawing constituents are able to generate both: σ - and π -hole on their

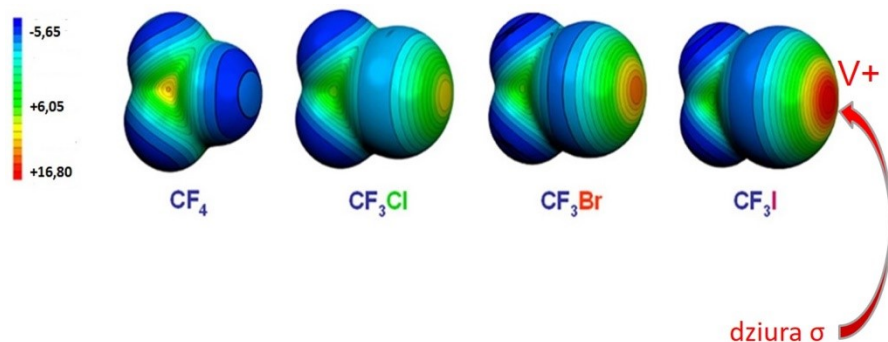
surfaces and in consequences the stable complexes with Lewis bases (for example, diazines). The presence of the latter proves that the discussed types of interaction are very common for massive amount of atoms, even for those which are considered as less reactive.

Keywords: σ -hole, π -hole, triel bond, tetrel bond, pnictogen bond, chalcogen bond, halogen bond, aerogen bond

Słowa kluczowe: dziura σ , dziura π , wiązanie trielowe, wiązanie tetrelowe, wiązanie pnikogenowe, wiązanie chalkogenowe, wiązanie halogenowe, wiązanie aerogenowe

WPROWADZENIE – DZIURA σ I DZIURA π

Niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe to takie, które wiążą ze sobą podukłady w sposób inny niż poprzez przekazanie (bądź uwspólnianie) elektronów walencyjnych. Ich natura jest zwykle skomplikowana, choć w dużej mierze opierają się na oddziaływaniu elektrostatycznym. Siła tych oddziaływań jest wyraźnie słabsza od siły wiązań kowalencyjnych. Nie zmienia to faktu, że badania obejmujące tematykę oddziaływań niekowalencyjnych mogą posłużyć do wielu celów, takich jak: projektowanie struktur o właściwościach samoporzadkujących się, posiadających pożądane cechy w chemii supramolekularnej, takie jak choćby kierunkowość (inżyniera kryształów, kropki kwantowe, nanocząstki metali, nowe materiały o zastosowaniu półprzewodnikowym) [1-5], chemii środowiska (wiązanie zanieczyszczeń atmosferycznych) [6], chemii koordynacyjnej (pułapkowanie jonów, magazynowanie wodoru) [7-10], chemii organicznej (mechanizm stabilizacji produktów przejściowych katalizy organicznej) [11] oraz biochemii (nośniki leków, selektywne wiązanie ligandów przez receptory) [12-16]. Układy stabilizowane oddziaływaniami niekowalencyjnymi opisywanymi w tej pracy są znane już od XIX wieku [17, 18], aczkolwiek pierwotna uwaga badaczy była skupiona na wiązaniu wodorowym, ze względu na jego znaczenie w kontekście funkcjonowania życia na ziemi (stabilizacja cząsteczek wody, wpływ na budowę DNA i strukturę białek). Postęp metod obliczeniowych chemii kwantowej umożliwił opisanie oddziaływań innych niż wodorowe. W 2007 roku zespół prof. Petera Politzera zaproponował koncepcję tzw. „dziury σ ” do wyjaśnienia zagadnienia wiązania halogenowego (skrót X-bond lub XB) [19, 20], które w sposób przeciwny intuicji chemicznej łączyło ze sobą dwa silnie elektroujemne centra, które nie powinny ze sobą oddziaływać (np. $I \cdots N$, $Cl \cdots N$ itp.). Według tej teorii na atomach halogenów (X) zaangażowanych w wiązanie kowalencyjne typu R-X wskutek nierównomiernej dystrybucji gęstości elektronowej następuje deficyt tej gęstości, w szczególnym stopniu ujawniający się w obszarze zgodnym z przedłużeniem wiązania R-X. Powoduje to bezpośrednio powstawanie dodatniego potencjału elektrostatycznego w tym obszarze, co jest równoznaczne z udostępnieniem atomu X dla zasad Lewisa (np. atomów z wolną parą elektronową, anionów, układów π -elektronowych) [19-28], (Rys.1).



Rysunek 1. Koncepcja dziury σ opisana dla szeregu halogenowych pochodnych metanu[20]. Wartości potencjału elektrostatycznego podane w kcal/mol

Figure 1. The σ -hole concept described for a series of halogenated methane derivatives [20]. Electrostatic potential values given in kcal/mol

Na podstawie badań można postawić tezę, że wiązanie halogenowe ma głównie charakter elektrostatycznego oddziaływania potencjałów dodatniego (zlokalizowanego na atomie X) i ujemnego (zasada Lewisa), wspomaganego przez oddziaływanie dyspersyjne oraz transfer ładunku z orbitalu wolnej pary elektronowej atomu zasady Lewisa na orbital antywiązący $\sigma^*(\text{R-X})$. Atomy posiadające dziurę σ mogą pełnić zatem rolę kwasu Lewisa w kompleksach z np. amoniakiem, lecz ze względu na obecność ujemnego potencjału wokół dziury sigma (np. chlor w dalszym ciągu posiada trzy wolne elektronowe) atomy te mogą być jednocześnie donorami gęstości elektronowej, np. w wiązaniach z wodorem.

Koncepcję dziury σ rozszerzono także na inne grupy pierwiastków bloku *p* [21, 29-35], stąd obecnie w literaturze funkcjonują również wiązania: chalkogenowe (YB), pnikogenowe (ZB), tetrelowe (TB), trielowe (TrB) a także wiązania aerogenowe (AeB), patrz Rys. 2.

Rodzina wiązań typu σ -hole

triel (dziura π)

tetrel

pnikogenowe

chalkogenowe

halogenowe

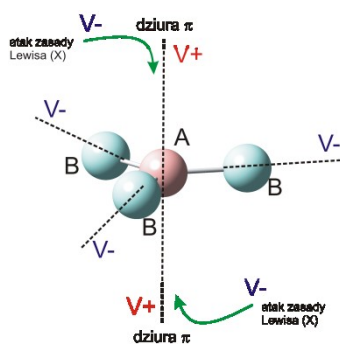
aerogenowe

B	C	N	O	F	He
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Nh	Hf	Mc	Lv	Ts	Og

H	He																	Ne
Li	Be																	Ar
Na	Mg																	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

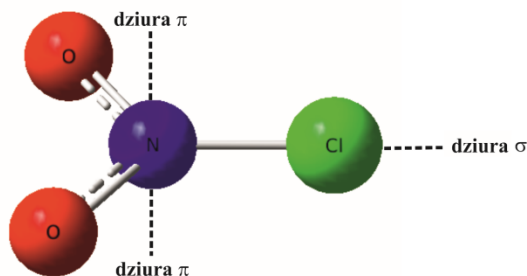
Rysunek 2. Podział pierwiastków bloku p według tworzonych przez nie wiązań typu dziury σ lub π
 Figure 2. Partition of the elements of the block p according to their hole type bonds (σ or π)

Zmniejszenie gęstości elektronowej nie musi być ograniczone do występowania niedoboru gęstości elektronowej na przedłużeniu wiązania kowalencyjnego, lecz może występować symetrycznie do płaszczyzny płaskiej cząsteczki. Ten przypadek nazwano mianem „dziury π ” (Rys. 3) [21, 36-40].



Rysunek 3. Schemat możliwych dróg oddziaływania dla płaskiej cząsteczki typu AB_3 posiadającej dwie dziury π na atomie A
 Figure 3. Diagram of possible interaction pathways for a planar AB_3 molecule possessing two π holes on atom A

Występowanie dziury π jest charakterystyczne dla układu zawierającego atom z grupy borowców, ale nie tylko okazało się bowiem, że donorem dziury π może być również atom należący do innej grupy pierwiastków bloku p , jeśli tylko znajdzie się w sprzyjającym otoczeniu (za przykład mogą służyć płaskie cząsteczki FPO_2 , FNO_2 , SO_3). Zwyczajowo opisując układ stabilizowany danym wiązaniem, nazwę wiązania tworzy się przyporządkowując mu nazwę grupy pierwiastków, które są donorami dziury (np. wiązanie pnikogenowe, chalkogenowe, halogenowe – wiązanie halogenowe i chalkogenowe doczekały się już własnych definicji IUPAC [41, 42]). Należy pamiętać jednak, że wszystkie te podkategorie wiązań należą do wspólnej rodziny wiązań typu σ lub π . Co więcej, możliwe są takie układy, w których pod wpływem kompleksowania zasady Lewisa następuje stopniowa zmiana geometrii donora dziury, tak, że dziura σ może przekształcić się w dziurę π [43-46] bądź takie jak na Rys. 4, w których dziury σ i π są obecne jednocześnie.



Rysunek 4. Położenie dziur σ i π w cząsteczce NO_2Cl

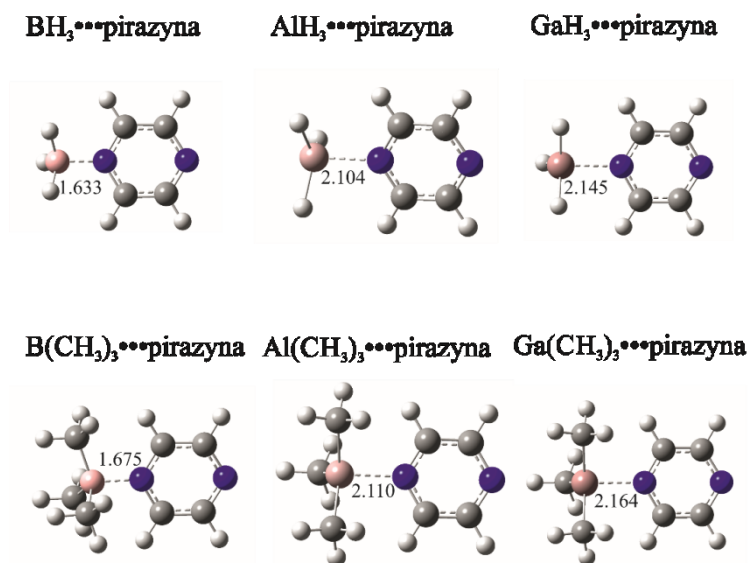
Figure 4. Location of σ and π -holes in the NO_2Cl molecule

Zarówno dziura σ jak i π mają jednakowe pochodzenie, wynikające z anizotropii rozkładu gęstości elektronowej [47]. W obu przypadkach moc dziury σ/π jest ustalana na podstawie parametru $V_{s,\text{max}}$ (maksimum na powierzchni potencjału elektrostatycznego donora dziury, Rys. 1), który może być wyznaczony zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie [48-51]. Potencjał dziur σ i π zależy od rozmiaru atomów (w obrębie danej grupy), na których powstają (im większy atom, tym większa jego polaryzowalność, a tym samym podatność na odkształcenie gęstości elektronowej – co skutkuje silniejszą dziurą) oraz charakteru podstawnika związanego kowalencyjnie z atomem generującym dziurę (im podstawnik bardziej ściąga gęstość elektronową, tym mocniejsza dziura powinna powstać, stąd silniejsza dziura σ występuje w układach z podstawnikami halogenowymi niż grupą metylową). Niedawna praca Alkorta i wsp. pokazuje w jak szybkim tempie rodzina wiązań dziury σ i π rozrasta się na inne bloki pierwiastków oraz jak powszechnie występują motywy strukturalne tych oddziaływań w kryształach [35]. W szczegółowy sposób do mechanizmów odpowiedzialnych za

tworzenie wiązań dziury σ odnoszą się również w niedawno opublikowanej pracy W. A. Sokalskiego i S. J. Grabowskiego [52].

1. WIĄZANIE TRIELOWE (13 GRUPA: B, Al, Ga, In, Tl)

Wiązanie trielowe wyróżnia się na tle innych z tej rodziny, gdyż o ile w pozostałych dominują wiązania poprzez dziurę σ , tak w przypadku płaskich cząsteczek z centralnym trójwalencyjnym atomem triel zwykle obserwuje się dziury π . Nazwa „triel bond” została zaproponowana przez Grabowskiego w 2014 roku [53]. Przykładem kompleksów stabilizowanych przez wiązanie trielowe są dimery TrR_3 ($\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) z pirazyną [54] pokazane na Rys. 5.



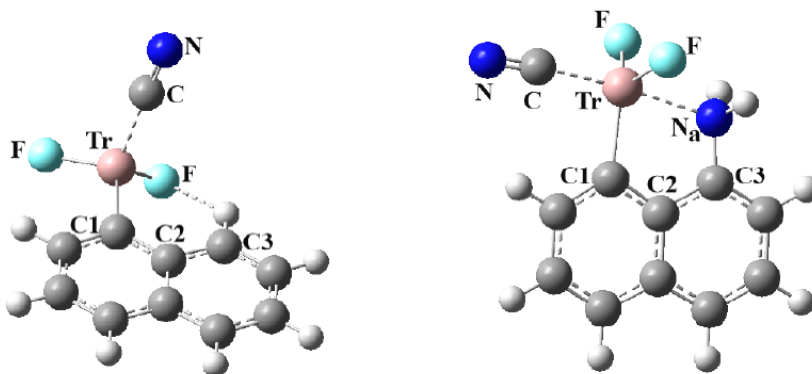
Rysunek 5. Geometrie zoptymalizowanych kompleksów AlR_3 i BR_3 z pirazyną. Odległości $\text{Tr} \cdots \text{N}$ podano w Å [54]

Figure 5. Optimized geometries of AlR_3 and BR_3 complexes with pyrazine. $\text{Tr} \cdots \text{N}$ distances are given in Å [54]

Niezależnie od podstawnika R każdy z kompleksów charakteryzował się ujemną energią oddziaływania (od -20 do -50 kcal/mol), co oznacza, że jego powstawanie jest procesem egzotermicznym. W obrębie atomów triel wartość potencjału dziury π wzrasta w porządku $\text{B} < \text{Ga} < \text{Al}$, zatem takim, w jakim następuje zmniejszenie elektroujemności atomu Tr ($\text{B} - 2,04$, $\text{Ga} - 1,81$, $\text{Al} - 1,61$), jednak niespodziewanie kompleksy z borem, pomimo najsłabszej dziury π są najsilniej związane. Wynika to z innej natury wiązania kompleksów z borem, w których do głosu dochodzi większy wpływ transferu ładunku z azotu pirazyny na

bor niż w pozostałych dimerach. Gdy rozpatrzeć efekt podstawnika, grupa metylowa najbardziej pogarsza energię oddziaływania, zaś najlepiej wpływała na stabilność obecność atomów fluoru w cząsteczce TrR_3 .

Wiązanie trielowe może mieć charakter między- lub wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania. W jednej z niedawnych prac analizowane były kompleksy, w których atom triel związany z pierścieniem naftalenowym był kompleksowany z anionem cyjankowym (Rys. 6) lub HCN [55]. Wykazano, że gdy atom triel jest już związany wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem trielowym z grupą aminową podstawioną do pierścienia naftalenu (Rys. 6, po prawej), wówczas osłabia się dziura π po jego niezwiązanej stronie i atakujący anion cyjankowy (lub neutralna cząsteczka HCN) wiąże się słabiej, niż gdy atom triel jest nieuwikłany w oddziaływanie niekowalencyjne z innym donorem gęstości elektronowej (Rys. 6, po lewej).

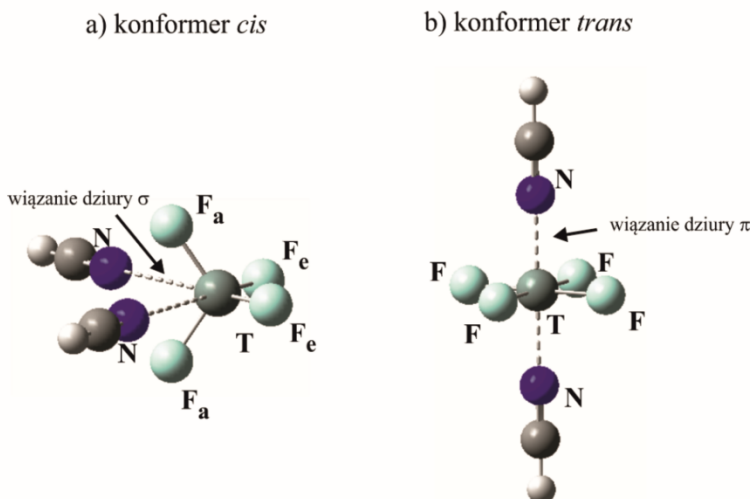


Rysunek 6. Geometrie kompleksów $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{TrF}_2$ (po lewej) i $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{BF}_2$ (po prawej) z anionem cyjankowym, $\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [55]

Figure 6. Geometries of $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{TrF}_2$ (left) and $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{BF}_2$ (right) complexes with cyanide anion, $\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [55]

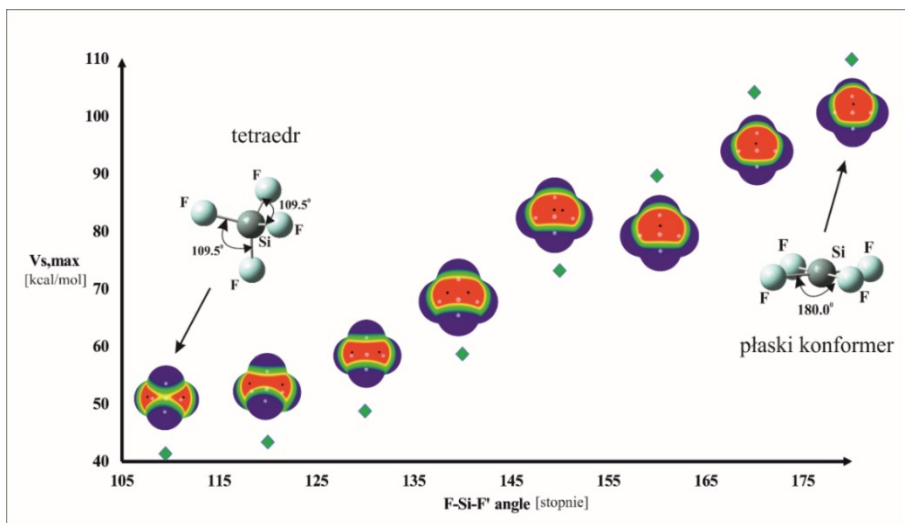
2. WIĄZANIE TETRELOWE (14 GRUPA: C, Si, Ge, Sn, Pb)

Kolejną grupą bloku p układu okresowego, której pierwiastki są zdolne do tworzenia wiązań poprzez dziurę σ i π są węglowce (tetrele). Cechą charakterystyczną kompleksów σ/π tworzonych przez cząsteczki zawierające atomy tetreli jest ich podatność na deformację. Zostało to udokumentowane w szeregu prac [45, 46, 56-66]. Jako reprezentatywny przykład polimerów stabilizowanych wiązaniem tetrelowym można wskazać trimery TF_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) z dwiema cząsteczkami HCN (jak pokazano na Rys. 7) [45].



Rysunek 7. Dwa typy geometrii kompleksów TF_4 z dwiema cząsteczkami HCN [45]
 Figure 7. Two types of geometry of TF_4 complexes with two HCN molecules [45]

Cząsteczka TF_4 jest tu zdolna przyjąć dwie różne konformacje, które pozwalają jej przyłączyć dwie cząsteczki cyjanowodoru na dwa odrębne sposoby: poprzez dziurę σ (Rys.7, po lewej) lub π (Rys. 7, po prawej). Uprzywilejowana energetycznie jest struktura *cis* (przez dziurę σ), gdyż energia wiązania dla kompleksów σ jest ujemna (od -3 do -18 kcal/mol, najbardziej korzystna dla $T=Sn$), podczas gdy kompleksy π mają dodatnią energię wiązania. Co warto podkreślić, gdyby rozważać jedynie energie oddziaływania (nie uwzględniające deformacji podukładów indukowanej kompleksowaniem) bardziej stabilne byłyby wówczas kompleksy π . Ten ciekawy przypadek został przeanalizowany głębiej w pracy [45], a wyniki badań teoretycznych wskazały, że w trakcie procesu kompleksowania następuje proces transformacji dwóch dziur σ obecnych w tetraedrycznej cząsteczce TF_4 do jednej dziury π w jej płaskim konformerze, co przedstawiono na Rys. 8.



Rysunek 8. Transformacja dwóch dziur σ w tetraedrycznej cząsteczce TF_4 do jednej dziury π w jej płaskim konformerze [45]. Skala kolorów: >15 kcal/mol, czerwony, 8-15, żółty, 0-8, zielony, <0 , niebieski. Czarne kropki obrazują pozycje $V_{s,\max}$

Figure 8. Transformation of two σ -holes in the tetrahedral TF_4 molecule to one π -hole in its planar conformer [45]. Color scale: >15 kcal/mol, red, 8-15, yellow, 0-8, green, <0 , blue. Black dots represent $V_{s,\max}$ positions

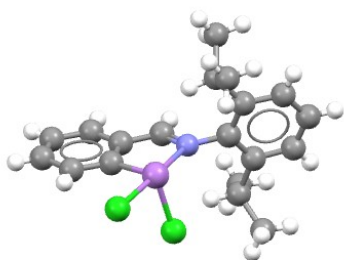
3. WIĄZANIE PNIKOGENOWE (15 GRUPA: N, P, As, Sb, Bi)

Pośród pierwiastków grupy 15 układu okresowego wiązania poprzez dziurę σ są tworzone przez atomy P, As, Sb oraz Bi. Atom azotu stanowi odrębny przypadek, gdyż można wygenerować jedynie dziurę π będąc w otoczeniu grup silnie wyciągających gęstość elektronowych i dla płaskiej konformacji całej cząsteczki (jak np. NOCl_2 , patrz Rys. 4). Wśród dostępnych w literaturze prac poświęconych wiązaniu pnikogenowemu (nazwa pnikogenowe została zaczerpnięta z greckiego „*pnicogenos*”, co znaczy „gaz duszący”. W literaturze spotyka się również nazewnictwo typu „wiązanie pniktogenowe” lub „pnigogenowe”) [9, 57, 58, 67-74] warto wspomnieć o dwóch publikacjach rozważających odmienne zagadnienia związane z tym typem oddziaływania.

W kompleksach $\text{ZF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{Z} = \text{P, As, Sb, Bi}$) z amoniakiem zauważono, że te układy mogą występować w dwóch wariantach geometrycznych: stabilizowane poprzez dziurę σ lub dziurę π [68]. Otrzymane wyniki stanowiły dokładną analogię do tych uzyskanych dla kompleksów utrzymywanych przez wiązanie tetrelowe. Silniej związane były kompleksy σ (wg energii wiązania), lecz bardziej korzystną energię oddziaływania posiadały kompleksy π , co było związane z silną deformacją donora dziury. Ponadto, reorganizacja geometrii grupy ZF_2 powodowała ekspozycję

orbitali LP(N) i jest dodatkową przyczyną tak wyraźnie zwiększonego oddziaływania między podjednostkami w kompleksach π . Kontekst eksperymentalny dla wyników otrzymanych w tej pracy uzyskano poprzez przeszukanie bazy CSD [75], w której znaleziono podobne związki (przykłady zamieszczono na Rys. 9).

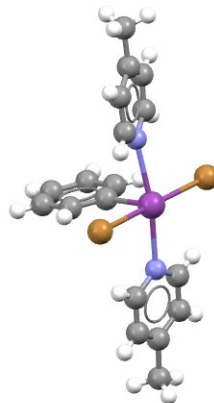
Wiązanie przez dziurę σ



PEHHIV

$R(N\cdots As) = 2,329 \text{ \AA}$

Wiązanie przez dziurę π



BIMHIO

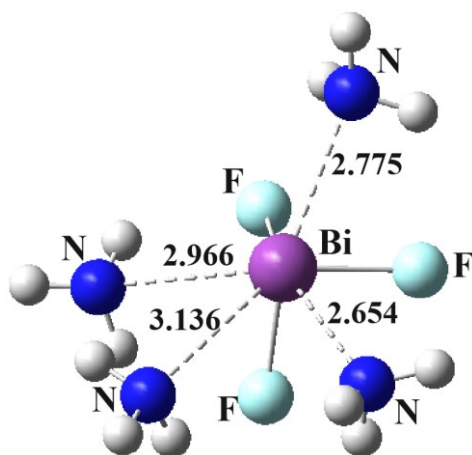
$R(N\cdots Bi) = 2,564 \text{ \AA}$

Rysunek 9. Przykłady struktur krystalicznych z bazy CSD pokazujących wiązanie pnikogenowe poprzez dziurę σ (po lewej) lub π (po prawej) [76, 77]

Figure 9. Examples of crystal structures from the CSD base showing pnictogen bond through a hole- σ (left) or π (right) [76, 77]

Druga z omawianych prac [69] wpasowująca się w tematykę wiązania pnikogenowego dostarczyła odpowiedzi na ile wybranych zasad Lewisa (HCN, NH_3 lub CN^-) może zostać przyłączonych poprzez wiązanie pnikogenowe do cząsteczki typu ZF_3 ($Z = P, As, Sb, Bi$).

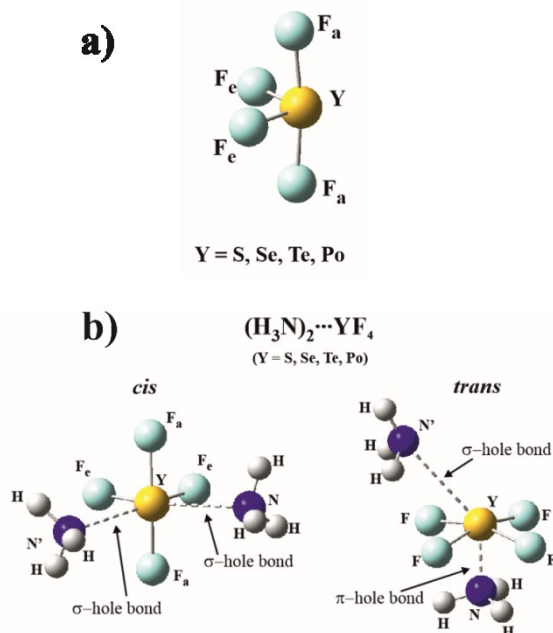
Okazało się, że możliwe było przyłączenie tylko dwóch ligandów anionowych, gdyż każdy kolejny wносił gęstość elektronową powodującą odpychanie się podukładów. W przypadku wiązania z HCN również maksymalna ilość zasad Lewisa wynosiła dwie, ze względu na to, że cyjanek wodoru jest stosunkowo słabą zasadą, która nie tworzy mocnych adduktów z donorami dziury σ/π . Najlepiej pasującym ligandem był amoniak, który w liczbie aż czterech cząsteczek był w stanie związać się z BiF_4 , co zostało zaprezentowane na Rys. 10.



Rysunek 10. Zoptymalizowana geometria kompleksu $\text{BiF}_4 \cdots 4\text{NH}_3$ [69]. Odległości podano w Å
 Figure 10. Optimized geometry of the $\text{BiF}_4 \cdots 4\text{NH}_3$ complex [69]. Distances are given in Å

4. WIĄZANIE CHALKOGENOWE (16 GRUPA: O, S, Se, Te, Po)

Problem deformacji donora dziury σ napotkany dla wiązań tetrelowego i pnikogenowego nie omija również struktur kompleksowych stabilizowanych przez wiązanie chalkogenowe [78]. Przedmiotem badań w tym projekcie były cząsteczki typu YF_4 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) oraz ich kompleksy z dwiema cząsteczkami amoniaku. Tutaj również uzyskano wyniki wpisujące się w trend zaobserwowany dla wiązania tetrelowego i pnikogenowego. Poza spodziewanym motywem wiązania przez dwie dziury σ cząsteczka z atomem chalkogenu mogła tworzyć alternatywny trimer z dwiema zasadami Lewisa, który jest wynikiem połączonych wiązań dziury π i dziury σ , koegzystujących ze sobą w efekcie deformacji cząsteczki YF_4 (Rys. 11). W przypadku dziury σ w kompleksie *trans* (Rys. 11b, po prawej) kompleksowanie drugiej cząsteczki amoniaku następuje w kierunku zbliżonym do osi przedłużenia wiązania Y-F, z uwzględnieniem przemieszczenia spowodowanego odpychaniem przez wolną parę elektronową atomu Y.



Rysunek 11. Zoptymalizowane geometrie: a) izolowanego monomeru YF_4 , b) kompleksów *cis* i *trans* z dwiema cząsteczkami amoniaku [78]

Figure 11. Optimized geometries: a) isolated YF_4 monomer, b) *cis* and *trans* complexes with two ammonia molecules [78]

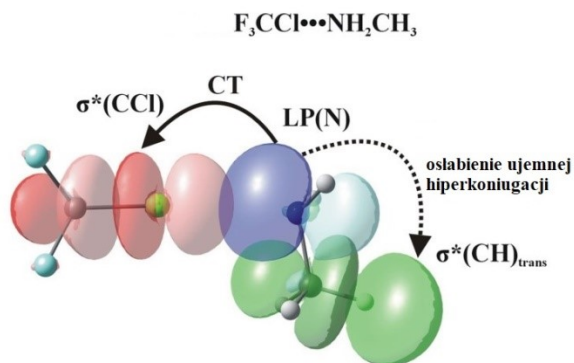
W literaturze można napotkać na całą gamę innych prac raportujących wyniki badań teoretycznych koncentrujących się na układach stabilizowanych wiązaniem chalcogenowym [42, 79-90], a w szczególności oddziaływaniem $O \cdots S$, które powszechnie występuje w strukturach o znaczeniu biologicznym [81, 87, 88, 90].

5. WIĄZANIE HALOGENOWE (17 GRUPA: F, Cl, Br, I, At)

Wiązanie halogenowe zajmuje szczególne miejsce w historii rozważań nad dziurą σ , gdyż właśnie wyjaśnienie fenomenu wiązania halogenowego stymulowało naukowców zajmujących się chemią teoretyczną do badań i doprowadziło do odkrycia i ukonstytuowania się teorii dziury σ . Wiązanie halogenowe jako pierwsze z tej rodziny oddziaływań doczekało się własnej definicji IUPAC [41] oraz niezwykle obszernej pracy przeglądowej, w której pokazano w jak wielu gałęziach chemii może znaleźć bądź już znajduje zastosowanie [91]. Od momentu opisanie dziury σ pojawiły się w literaturze liczne doniesienia o kompleksach stabilizowanych przez wiązanie halogenowe, opisujące ich właściwości, kooperatywność z innymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi, występowanie

w eksperymentalnie otrzymanych związkach czy też ich praktyczną przydatność. Wśród tego grona można szczególnie wyróżnić kilkadziesiąt prac teoretycznych [36, 92-121] omawiających problematykę wiązania halogenowego, powstałych w ostatnich 3 latach.

Jeden z interesujących aspektów tego wiązania odkryto przy okazji badania kompleksów F_3CCl (chlor jako donor dziury σ) z wybranymi pochodnymi amoniaku (chlorowymi i metylowymi). Analiza metodami chemii obliczeniowej wykazała, że przyłączenie donora dziury σ ma niebagatelny wpływ na przepływ gęstości elektronowej na cząsteczce zasady Lewisa. Wykazano bowiem, że dla kompleksów z metylowymi pochodnymi amoniaku w toku kompleksowania następuje osłabienie efektu ujemnej hiperkoniugacji między orbitalem wolnej pary elektronowej azotu $[LP(N)]$, a koplanarnie ustawionym wobec $LP(N)$ orbitalem $\sigma^*(C-H)_{trans}$ grupy metylowej. Transfer ładunku w kierunku grupy metylowej zostaje osłabiony o 0,5-2 kcal/mol za sprawą pojawienia się pustego antywiążącego orbitalu $\sigma^*(C-Cl)$ pochodzącego z cząsteczki donora dziury σ . Innymi słowy międzycząsteczkowy transfer ładunku osłabia wewnątrzcząsteczkową ujemną hiperkoniugację (Rys. 12), a siła tego osłabienia jest tym większa, im więcej grup metylowych znajduje się w cząsteczce pochodnej amoniaku. Osłabienie ujemnej hiperkoniugacji uwalnia część gęstości elektronowej atomu azotu, powodując tym samym silniejsze wiązanie się zasady Lewisa z donorem dziury σ . Wyniki opublikowane w tej pracy pokazały również, że pomimo tego, iż elektrostatyka stanowi w znaczącej mierze o naturze tego oddziaływania, nie można pomijać istotnego wkładu jaki ma transfer ładunku między orbitalami.

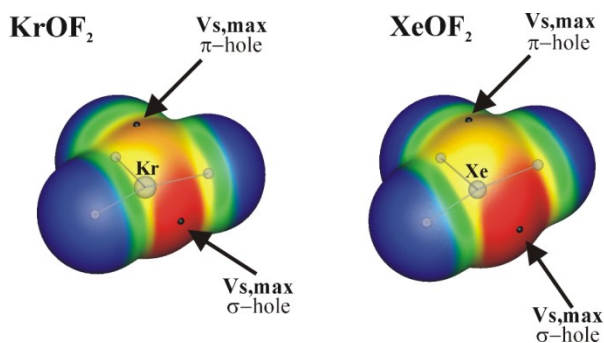


Rysunek 12. Osłabienie ujemnej hiperkoniugacji na rzecz oddziaływania międzycząsteczkowego w kompleksie $F_3CCl \cdots NH_2CH_3$

Figure 12. Weakening of negative hyperconjugation in favor of intermolecular interaction in the $F_3CCl \cdots NH_2CH_3$ complex

6. WIĄZANIE AEROGENOWE (18 GRUPA: Ar, Kr, Xe)

Obecność w gronie omawianych oddziaływań atomów gazów szlachetnych z 18 grupy wydaje się nietypowa, ponieważ powszechnie uznawane są one za indywidua chemiczne o bardzo niskiej reaktywności. Tym niemniej, wykazano, że jeśli połączyć atom wybranego helowca z silnie elektroujemnymi podstawnikami (np. w cząsteczce KrOF_2), możliwe staje się uaktywnienie tego atomu jako donora dziury σ i/lub π . Chemia oddziaływań niekowalencyjnych gazów szlachetnych jest bardzo słabo poznanym działem chemii, lecz mimo to od 2015 roku, kiedy Bauza i Frontera zaproponowali dla odkrytych przez nich oddziaływań miano wiązania aerogenowego [122] pojawiły się już liczne prace teoretyczne opisujące kompleksy, które są stabilizowane oddziaływaniami aerogen...zasada Lewisa [122-130]. Szczególnie interesująco przedstawia się mapa potencjału elektrostatycznego dla modeli cząsteczek typu AeOF_2 ($\text{Ae} = \text{Kr}, \text{Xe}$), pokazana na Rys. 13. Z rozkładu potencjału elektrostatycznego wynika, że już w stanie izolowanym ta cząsteczka jest donorem jednocześnie dziury σ i dziury π (warto przypomnieć, że cząsteczki będące donorami wiązania tetrelowego lub pnikogenowego zyskiwały zdolność do posiadania dziury π dopiero w wyniku deformacji spowodowanej przyłączeniem zasady Lewisa). Co konsekwentnie prowadziło do tego, że była ona w stanie stworzyć stabilne dimery z donorami gęstości elektronowej zarówno poprzez wiązanie do dziury σ , jak i dziury π [130]. Potwierdzono to między innymi dla kompleksów AeOF_2 z diazynami (pirazyna, pirydazyna, pirymidyna).



Rysunek 13. MEP dla izolowanych monomerów AeOF_2 . Skala kolorów: >40 kcal/mol, czerwony, 20-40, żółty, 0-20, zielony, <0 , niebieski. Czarne kropki wyznaczają położenia $V_{s,\max}$ [130]

Figure 13. MEP for isolated AeOF_2 monomers, Color scale: >40 kcal/mol, red, 20-40, yellow, 0-20, green, <0 , blue. Black dots represent $V_{s,\max}$ positions [130]

Silniej związane kompleksy tworzyły się poprzez wiązanie do dziury σ , co było zgodne z faktem, że ta dziura miała silniejszy (bardziej dodatni potencjał),

który był potencjalnie bardziej atrakcyjnym miejscem wiązania dla atakującego nukleofilu.

UWAGI KOŃCOWE

Badania nad rodziną wiązań typu dziury σ lub π można zaliczyć do jednych z ważniejszych we współczesnej chemii, gdyż począwszy od wyjaśnienia genezy wiązania halogenowego i przedstawienia świata teorii dziury σ w burzliwym tempie zaczęły się pojawiać publikacje pokazujące nowe możliwości zastosowania wiedzy o tych oddziaływaniach, bądź wprowadzające kolejne typy wiązań oparte na tej teorii. Poza wiązaniem halogenowym również wiązania chalkogenowe, pnikogenowe, tetrelowe, trielowe i aerogenowe zyskały zainteresowanie społeczności naukowej. Wyniki będące efektem wieloletnich prac badaczy z dyscypliny chemii teoretycznej udowodniły, że reguły rządzące tworzeniem kompleksów wiązanych przez dziury σ i π są bardzo złożone i często wymagają wprowadzenia do rozważań takich czynników jak choćby deformacja podukładu będąca wynikiem procesu kompleksowania.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T.F. Zhao, H.B. Shu, Z.H. Shen, H.M. Hu, J. Wang, X.S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 2139.
- [2] Y. Zhang, W.Z. Wang, Y.B. Wang, *Comput. Theor. Chem.*, 2019, **1147**, 8.
- [3] X. Yao, Y.R. Wang, X.Y. Lang, Y.F. Zhu, Q. Jiang, *Physica E*, 2019, **109**, 11.
- [4] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1003.
- [5] D.B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10638.
- [6] L.M. Azofra, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 3835.
- [7] S. Scheiner, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **405**, 213136.
- [8] S. Scheiner, M. Michalczyk, R. Wysokiński, W. Zierkiewicz, *Chem. Phys.*, 2020, **530**, 110590.
- [9] S. Scheiner, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, *Chem. Phys.*, 2019, **524**, 55.
- [10] J.M. Oliva-Enrich, I. Alkorta, J. Elguero, *Molecules*, 2020, **25**, 1042.
- [11] S.J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 1824.
- [12] S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**.
- [13] S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 3606.
- [14] S. Scheiner, *Faraday Discuss*, 2017, **203**, 213.
- [15] B. Nepal, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2016, **17**, 836.
- [16] O.E. Kasende, A. Matondo, J.T. Muya, S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, 157.
- [17] F. Guthrie, *Journal Chemical Society*, 1863, **16**, 239.
- [18] I. Remsen, J.F. Norris, *American Chemistry Journal*, 1896, **18**, 90.
- [19] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y.G. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 305.
- [20] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291.
- [21] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, K.E. Riley, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2012, **18**, 541.
- [22] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748.
- [23] P. Politzer, J.S. Murray, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 2009, **238**.
- [24] P. Politzer, J.S. Murray, P. Lane, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2007, **107**, 3046.
- [25] P. Politzer, J.S. Murray, M.C. Concha, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 643.

- [26] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2007, **107**, 2286.
- [27] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 1033.
- [28] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291.
- [29] A. Bundhun, P. Ramasami, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 2739.
- [30] P. Politzer, K.E. Riley, F.A. Bulat, J.S. Murray, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 998, 2.
- [31] P. Politzer, J.S. Murray, *Non-hydrogen-bonding Intramolecular Interactions: Important But Often Overlooked*, Springer, Amsterdam, 2012.
- [32] P. Politzer, J.S. Murray, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1114.
- [33] J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1598.
- [34] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2009, **15**, 723.
- [35] I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera, *Crystals*, 2020, **10**, 180.
- [36] A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, V.Y. Kukushkin, *Crystengcomm*, 2019, **21**, 616.
- [37] J.R. Zhang, W.Z. Li, J.B. Cheng, Z.B. Liu, Q.Z. Li, *Rsc. Adv.*, 2018, **8**, 26580.
- [38] J. Echeverria, *Crystengcomm*, 2017, **19**, 6289.
- [39] A. Bauza, A. Frontera, T.J. Mooibroek, *Cryst. Growth. Des.*, 2016, **16**, 5520.
- [40] A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera, *Chemphyschem*, 2015, **16**, 2496.
- [41] G.R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure and Applied Chemistry*, 2013, **85**, 1711.
- [42] C.B. Aakeroy, D.L. Bryce, G. Desiraju, A. Frontera, A.C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Pure and Applied Chemistry*, 2019, **91**, 1889.
- [43] M. Solimannejad, V. Ramezani, C. Trujillo, I. Alkorta, G. Sanchez-Sanz, J. Elguero, *J. of Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 5199.
- [44] X.R. Zhao, H. Wang, W.J. Jin, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 5007.
- [45] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 959.
- [46] R. Wysokiński, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 10336.
- [47] P. Politzer, J.S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 464.
- [48] F.A. Bulat, A. Toro-Labbe, T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2010, **16**, 1679.
- [49] J.S. Murray, P. Politzer, *Wires. Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 153.
- [50] P. Politzer, J.S. Murray, *Chemphyschem*, 2020, **21**, 579.
- [51] S. Scheiner, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 500.
- [52] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, *Chemphyschem*, 2017, **18**, 1569.
- [53] S.J. Grabowski, *Chemphyschem*, 2014, **15**, 2985.
- [54] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 3122.
- [55] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Molecules*, 2020, **25**, 635.
- [56] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**, 1416.
- [57] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8832.
- [58] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Molecules*, 2019, **24**, 3329.
- [59] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Molecules*, 2019, **24**, 376.
- [60] W.B. Dong, B.B. Niu, S.F. Liu, J.B. Cheng, S.L. Liu, Q.Z. Li, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 627.
- [61] W.B. Dong, Y. Wang, J.B. Cheng, X. Yang, Q.Z. Li, *Mol. Phys.*, 2019, **117**, 251.
- [62] A. Franconetti, A. Frontera, *Chem.-Eur. J.*, 2019, **25**, 6007.
- [63] S.J. Grabowski, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1141.
- [64] S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, **714**, 61.
- [65] L.J. Wang, X.Y. Li, Y.L. Zeng, L.P. Meng, X.Y. Zhang, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1301.
- [66] J.R. Zhang, Q.Z. Hu, Q.Z. Li, S. Scheiner, S.F. Liu, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2019, **119**, e25910.
- [67] J. Fanfrik, W. Zierkiewicz, P. Svec, Z. Ruzickova, J. Rezac, M. Michalczyk, A. Ruzicka, D. Michalska, P. Hobza, *J. Mol. Model.*, 2017, **23**, 328.
- [68] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, R. Wysokiński, S. Scheiner, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 152.

- [69] R. Wysokinski, W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 2046.
- [70] H.Y. Xu, W. Wang, J.W. Zou, *Acta Chim. Sinica*, 2013, **71**, 1175.
- [71] L.Y. Guan, Y.R. Mo, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 8911.
- [72] R. Lo, P. Svec, Z. Ruzickova, A. Ruzicka, P. Hobza, *Chem. Commun. (Camb)*, 2016, **52**, 3500.
- [73] J.Q. Zhu, S.W. Cao, W. Wang, X.L. Xu, H.Y. Xu, *Iop. C Ser. Earth Env.*, 2017, **63**, 012027.
- [74] S. Scheiner, J. Lu, *Chemistry*, 2018, **24**, 8167.
- [75] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr B*, 2016, **72**, 171.
- [76] S.C. James, N.C. Norman, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1999, **16**, 2837.
- [77] J. Vrana, R. Jambor, A. Ruzicka, A. Lycka, F. De Proft, L. Dostal, *J Organomet Chem.*, 2013, **723**, 10.
- [78] W. Zierkiewicz, R. Wysokinski, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 20829.
- [79] K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 10121.
- [80] I. Alkorta, J. Elguero, J.E. Del Bene, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 1886.
- [81] K. Kriz, J. Fanfrlik, M. Lepsik, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 2540.
- [82] W. Zierkiewicz, J. Fanfrlik, M. Michalczyk, D. Michalska, P. Hobza, *Chem. Phys.*, 2018, **500**, 37.
- [83] A. Borissov, I. Marques, J.Y.C. Lim, V. Felix, M.D. Smith, P.D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 4119.
- [84] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, **721**, 86.
- [85] K. Mahjoubi, B. Mehnen, R. Linguerri, M. Hochlaf, H. Mouhib, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1177.
- [86] P. Scilabra, J.S. Murray, G. Terraneo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 1149.
- [87] S.P. Thomas, V. Kumar, K. Alhameedi, T.N.G. Row, *Chem.-Eur. J.*, 2019, **25**, 3591.
- [88] L. Vogel, P. Wönnner, S.M. Huber, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2019, **58**, 1880.
- [89] N. Yan, S.H. Huo, X.Y. Li, Y.L. Zeng, L.P. Meng, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 19.
- [90] J.Y.C. Lim, I. Marques, A.L. Thompson, K.E. Christensen, V. Felix, P.D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 3122.
- [91] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2478.
- [92] C.B. Aakeroy, P.D. Beer, N.K. Beyeh, L. Brammer, M. Branca, D.L. Bryce, J.E. Del Bene, A.J. Edwards, M. Erdelyi, C. Esterhuysen, M. Fourmigue, P. Kennepohl, L.M. Lee, M.E.G. Mosquera, J.S. Murray, C.L. Mustoe, W.T. Pennington, P. Politzer, K.E. Riley, S.V. Rosokha, S. Scheiner, M.S. Taylor, S. Tsuzuki, I. Vargas-Baca, Y. Xu, *Faraday Discussions*, 2017, **203**, 347.
- [93] A. Bauza, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 12936.
- [94] L. Brammer, *Faraday Discussions*, 2017, **203**, 485.
- [95] G. Cavallo, J.S. Murray, P. Politzer, T. Pilati, M. Ursini, G. Resnati, *Iucrj.*, 2017, **4**, 411.
- [96] P.J. Costa, *Phys. Sci. Rev.*, 2017, **2**, 20170136.
- [97] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Molecules*, 2017, **22**, 1955.
- [98] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, G. Sanchez-Sanz, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 1362.
- [99] R. Nunes, P.J. Costa, *Chem.-Asian J.*, 2017, **12**, 586.
- [100] J. Řezáč, A. de la Lande, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 791.
- [101] S. Scheiner, *Molecules*, 2017, **22**, 1634.
- [102] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, 125.
- [103] S.J. Ang, A.M. Mak, M.W. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 26463.
- [104] S. Benz, A.I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2018, **57**, 5408.
- [105] W. Dong, Q. Li, S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**, 1.

- [106] J.F. Gonthier, J. Thirman, M. Head-Gordon, *Chimia*, 2018, **72**, 193.
- [107] A.P. Orlova, P.G. Jasien, *Comput. Theor. Chem.*, 2018, **1139**, 63.
- [108] D. Sutradhar, A.K. Chandra, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2018, **118**, e25511.
- [109] D. Cesario, M. Fortino, T. Marino, F. Nunzi, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 944.
- [110] J. Heidrich, L.E. Sperl, F.M. Boeckler, *Front Chem.*, 2019, **7**, 9.
- [111] M.C. Hou, Q.Z. Li, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 1978.
- [112] A.K.A. Jaini, L.B. Hughes, M.M. Kitimet, K.J. Ulep, M.C. Leopold, C.A. Parish, *Acs. Sensors*, 2019, **4**, 389.
- [113] M.A. Kryukova, A.V. Sapegin, A.S. Novikov, M. Krasavin, D.M. Ivanov, *Z Krist-Cryst. Mater.*, 2019, **234**, 101.
- [114] M.L. Kuznetsov, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2019, **119**, e25869.
- [115] A. Lange, J. Heidrich, M.O. Zimmermann, T.E. Exner, F.M. Boeckler, *J. Chem. Inf. Model.*, 2019, **59**, 885.
- [116] A.C. Percy, K.A. Mason, M.S. E-Shall, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1363.
- [117] S. Scheiner, *Crystengcomm.*, 2019, **21**, 2875.
- [118] Sushila, P. Venugopalan, R. Kataria, D.K. Das, A. Chaudhary, R. Patra, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 942.
- [119] O.I. Titov, D.A. Shulga, V.A. Palyulin, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2019, **15**, 1159.
- [120] P.R. Varadwaj, A. Varadwaj, H.M. Marques, *Inorganics*, 2019, **7**, 40.
- [121] Z.D. Zhu, G.M. Wang, Z.J. Xu, Z.Q. Chen, J.A. Wang, J.Y. Shi, W.L. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 15106.
- [122] A. Bauzá, A. Frontera, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 7340.
- [123] A. Bauza, A. Frontera, *Chemphyschem*, 2015, **16**, 3625.
- [124] A. Bauza, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 24748.
- [125] M.D. Esrafil, E. Vessally, *Mol Phys*, 2016, **114**, 3265.
- [126] M. Gao, J. Cheng, W. Li, B. Xiao, Q. Li, *Chem. Phys. Lett.*, 2016, **651**, 50.
- [127] M.D. Esrafil, F. Mohammadian-Sabet, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **667**, 337.
- [128] M.D. Esrafil, S. Qasemsolb, *Struct. Chem.*, 2017, **28**, 1255.
- [129] A. Frontera, A. Bauza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 30063.
- [130] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4676.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 maja 2020 r.

**BENZEN I METAN JAKO WZORCE
PRZESUNIĘCIA CHEMICZNEGO ^1H I ^{13}C NMR
W OBLICZENIACH TEORETYCZNYCH**

BENZENE AND METHANE AS A ^1H AND ^{13}C NMR
CHEMICAL SHIFT REFERENCES IN THEORETICAL
CALCULATIONS

**Kacper Rzepiela, Tomasz Gajda, Aneta Buczek,
Małgorzata A. Broda oraz Teobald Kupka***

*Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii,
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: teobaldk@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Obliczanie tensora ekranowania magnetycznego

2. Wybór metody i bazy funkcyjnej

2.1. Ekranowanie magnetyczne benzenu i metanu jako wzorców
przesunięcia chemicznego dla związków aromatycznych
i nienasyconych

3. Przesunięcie chemiczne cytozyny i izoprenu

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Inż. Kacper Rzepiela jest absolwentem technikum nr 7 w Opolu o profilu technik analityk. Ukończył studia inżynierskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego w roku 2020. Obecnie jest studentem pierwszego roku studiów magisterskich na tym samym Uniwersytecie. Zajmuje się modelowaniem struktury geometrycznej oraz parametrów spektroskopowych halogenowych pochodnych uracylu.



<https://orcid.org/0000-0002-9420-5191>



Inż. Tomasz Gajda jest absolwentem technikum nr 7 w Opolu o profilu technik analityk. Obecnie kończy studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego na kierunku Chemia (nowoczesne materiały polimerowe). Zajmuje się modelowaniem struktury geometrycznej oraz parametrów spektroskopowych butadienu i izoprenu.



<https://orcid.org/0000-0002-6087-5584>



Dr Aneta Buczek studiowała chemię w latach 2003 – 2008 na Uniwersytecie Opolskim, (Wydział Chemii, kierunek Chemia Podstawowa i Stosowana). W 2008 uzyskała tytuł magistra chemii (promotor: dr hab. Małgorzata Broda, prof. UO). W latach 2008 – 2014 - doktorantka Środowiskowego Studium Doktoranckiego Uniwersytetu Opolskiego i Politechniki Wrocławskiej. W 2014 uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Chemii UO w Zakładzie Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego. Działalność naukowa: badania właściwości konformacyjnych pochodnych α,β -dehydrofenyloalaniny, badanie siły wiązań tworzonych przez modelowe dehydropeptydy, wyznaczenie częstości anharmonicznych małych molekuł.



<https://orcid.org/0000-0003-1311-6945>



Prof. dr hab. Małgorzata A. Broda 1982 – magister chemii, Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 1990 – doktor nauk chemicznych, Instytut Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 2009 – doktor habilitowany nauk chemicznych, Uniwersytet Wrocławski, 2020 – profesor nauk chemicznych, postępowanie kwalifikacyjne – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Studia magisterskie w latach 1977-1982 w Instytucie Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od 1982 asystent w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego w zespole prof. J. P. Hawranka. Praca doktorska pt: „Relaksacja oscylacyjna w halogenofenolach” przygotowana pod kierunkiem prof. J. P. Hawranka. Habilitacja w 2009r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Tytuł rozprawy habilitacyjnej: „Stereoelektronowe właściwości pochodnych α,β -dehydroaminokwasów”. W roku 1991 dwa staże na Uniwersytecie w Utrechcie pod kierunkiem prof. J.H van der Maas’a i w Karl-Franzens-Universität Graz pod kierunkiem prof. R. Janoschek’a. Od 1993 roku adiunkt w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu Opolskiego. Od 2011 – kierownik Zakładu Chemii Fizycznej i Modelowania Molekularnego. W roku 2020 – tytuł profesora nauk chemicznych.

Zainteresowania naukowe: Spektroskopia oscylacyjna układów z wiązaniem wodorowym; badanie relaksacji oscylacyjnej na podstawie analizy kształtu pasm; właściwości modelowych peptydów i α,β -dehydropeptydów; modelowanie molekularne właściwości strukturalnych i spektroskopowych związków o znaczeniu biologicznym.



<https://orcid.org/0000-0002-4092-3593>



Prof. dr hab. Teobald Kupka (rocznik 1954) rozpoczął swoją przygodę z chemią w ostatniej klasie szkoły podstawowej. Dyplom technika chemika ceramika uzyskał w jedynym w kraju Technikum Budowlanych Materiałów Wiązających (Cement-Wapno-Gips) w Opolu. Tytuł magistra chemii uzyskał pod kierunkiem dr Władysława Pietrzyckiego w Instytucie Chemii Wydziału Matematyki-Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Od 1980 roku pracował w zespole profesora Jana Olgierda Dziegielewskiego, Kierownika Zakładu Chemii Nieorganicznej i Radiacyjnej, zajmując się głównie zastosowaniem spektroskopii NMR w badaniach związków organicznych i kompleksów metali przejściowych. Od

połowy lat 80-tych pracował również w Centrum Chemii Polimerów PAN w Zabrze w zespole dr hab. Krystyny Brandt. Tematyką wiodącą w Zabrze były badania NMR nowych pochodnych cyklofosfazenów. Ponadto rozpoczął współpracę w zakresie badań techniką NMR roślin i tkanek przydatnych dla zespołu Profesora Religi z pobliskiego Wojewódzkiego Ośrodka Kardiologii w Zabrze. Po doktoracie z chemii (Instytut Chemii U Śl, Katowice) przeszedł z Instytutu Chemii do Instytutu Fizyki U Śl w celu współorganizowania powstającego Zakładu Fizyki Medycznej. Był inicjatorem i współorganizatorem I Sympozjum Fizyki Medycznej, kontynuowanych w następnych latach. Na początku lat 90-tych ubiegłego wieku kilkakrotnie wyjeżdżał do zespołu prof. Iannis’a Gerothanassis’a w ramach NATO Expert Visit. Od 1998 roku pracował w zespołach dr Mika Pintara i Harta Peemoeller’a w Ontario, Kanada (Waterloo University,

Department of Physics, zajmując się badaniami NMR porowatości cementu oraz dyfuzji wody i soli do matrycy porowatej. Od 2001 roku pracował w Argonne National Laboratory, Chicago (zespoły dr Bob Botto, Branko Ruscic i Larry Curtiss). Ostatnie dwa lata poza krajem spędził w Academia Sinica (Tajpei, Tajwan) i wrócił do kraju w 2006 rozpoczynając ponownie pracę jako chemik (Uniwersytet Opolski, Opole). Pierwszy znaczący awans naukowy uzyskał w roku 2011 (habilitacja - chemia teoretyczna i fizyczna, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski). W roku 2020 uzyskał tytuł profesora nauk ścisłych i przyrodniczych (Instytut Chemii, UO Opole). W ramach współpracy z szeregiem ośrodków krajowych i zagranicznych, od roku 2014 był inicjatorem i współorganizatorem corocznych konferencji międzynarodowych odbywających się kolejno w Opolu, Tajpei i Wuhan (Polish-Taiwanese Conference "From molecular modeling to nano- and biotechnology" i podobne). Tematyka doktoratu dotyczyła degradacji penicylin w obecności jonów metali przejściowych (badania eksperymentalne NMR i IR) a praca habilitacyjna koncentrowała się na dokładnym szacowaniu teoretycznie wyznaczonych parametrów NMR w granicy bazy zupełnej. Według bazy scopus opublikował, jako współautor lub jedyny autor, 104 publikacje cytowane ponad 1500 razy (bez autocytowań, współczynnik Hirscha 26). Zainteresowania naukowe koncentrują się obecnie na badaniach eksperymentalnych z zastosowaniem technik NMR, IR i Ramana oraz modelowaniu molekularnym układów biologicznie ważnych i nanomateriałów. Był promotorem czterech ukończonych prac doktorskich oraz szeregu magisterskich i licencjackich.



<https://orcid.org/0000-0002-6252-3822>

ABSTRACT

NMR spectroscopy belongs to the most versatile techniques used in chemical laboratory for testing the presence of various compounds and elucidation of their structure. In case of more complex natural products chemical intuition and experience applied to analysis of experimental spectra is often supported by theoretical modeling of NMR spectra. However, theoretical predictions should be reliable and the errors associated with the approximations inherent to the existing methods minimized. In this respect, systematic errors, present in calculation of isotropic nuclear magnetic shieldings of the studied molecule need to be minimized. Conversion of nuclear shieldings of the studied molecule to the corresponding chemical shifts is performed by using a calculated reference molecule. This way systematic errors partly cancel and the remaining inaccuracies are efficiently decreased by using a properly selected theoretical reference molecule.

In this work we demonstrate the impact of calculation method (selected density functional) and basis set on the predicted isotropic nuclear magnetic shieldings of free benzene and methane in vacuum and in popular solvents using a simple PCM approach. We propose the use of B3LYP, OPBE density functionals and recently designed xOPBE one in combination with Pople's and Dunning's basis sets, as well as with the modified STO-3G one. The new, STO(1M)-3G basis set was designed by Leszczyński and co-workers for efficient prediction of ^{13}C NMR parameters in large organic molecules. Two molecules were selected to demonstrate the performance of GIAO B3LYP, OPBE and xOPBE for prediction of ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts in vacuum and solution in comparison with available experimental data.

Keywords: nuclear magnetic shielding tensor, chemical shift references, benzene, methane, cytosine, isoprene

Słowa kluczowe: tensor ekranowania magnetycznego, wzorce przesunięcia chemicznego, benzen, metan, cytozyna, izopren

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

B3LYP	– hybrydowy funkcjonal gęstości (ang. <i>Becke three parameter, Lee, Young i Parr</i>)
CBS	– granica bazy zupełnej (ang. <i>complete basis set limit</i>)
DFT	– teoria funkcjonału gęstości (ang. <i>density functional theory</i>)
DMSO	– dimetylosulfotlenek (ang. <i>dimethyl sulphoxide</i>)
DSS	– sól sodowa kwasu 3-(trimethylsilyl)propanosulfonowego
ED	– dyfrakcja elektronowa (ang. <i>electron diffraction</i>)
GIAO	– metoda obliczania ekranowania magnetycznego przy pomocy orbitali atomowych Londona (ang. <i>gauge invariant atomic orbital</i>)
(R)HF	– (ograniczona) metoda Hartree-Fock’a (ang. <i>(restricted) Hartree-Fock method</i>)
LAO	– metoda orbitali Londona (ang. <i>London atomic orbitals</i>)
MRI	– obrazowanie techniką rezonansu magnetycznego (ang. <i>magnetic rezonanse imaging</i>)
MRS	– spektroskopia zlokalizowana NMR <i>in vivo</i> (ang. <i>magnetic rezonanse spectroscopy</i>)
MW	– spektroskopia mikrofalowa (ang. <i>microwave spectroscopy</i>)
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy (ang. <i>nuclear magnetic rezonanse</i>)
OPBE	– funkcjonal gęstości
xOPBE	– zmodyfikowany funkcjonal gęstości OPBE do dokładnego obliczania stałych ekranowania magnetycznego
PCM	– model rozpuszczalnika ciągłego (ang. <i>polarized continuum model</i>)
RMS	– średnie odchylenie kwadratowe (ang. <i>root mean square</i>)
TMS	– tetrametylosilan
WCSS	– Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe

WPROWADZENIE

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) jest jedną z najwszechstronniejszych technik badawczych pozwalających na charakterystykę substancji chemicznych [1]. Uzyskane informacje pozwalają zarówno na przewidywanie (lub potwierdzenie) struktury badanych związków chemicznych, badanie przebiegu reakcji oraz dynamiki molekuł i ich fragmentów. Pomimo upływu około 70 lat od jej wprowadzenia w laboratoriach fizyków wymagana jest stosunkowo droga i skomplikowana aparatura a jej utrzymanie wymaga regularnego zapewnienia dostaw ciekłego azotu i helu w przypadku stosowania magnesów nadprzewodzących. Technika NMR stosowana jest zarówno w laboratoriach chemicznych jak i w nieinwazyjnych badaniach diagnostycznych pacjentów w postaci tzw. techniki obrazowania magnetycznego (MRI) [2] lub spektroskopii zlokalizowanej rezonansu magnetycznego *in vivo* [3]. Pomiary NMR powszechnie wykonuje się w tzw. ciężkiej wodzie (D_2O) lub w deuterowanym chloroformie [4, 5].

Należy zaznaczyć, iż w porównaniu do spektroskopii elektronowej (UV-VIS) lub w podczerwieni, techniki NMR charakteryzują się stosunkowo małą czułością. Wśród podstawowych zastosowań techniki NMR w laboratorium chemicznym stosuje się ją głównie do potwierdzenia struktury nowych związków chemicznych lub badań produktów naturalnych, w tym dla potencjalnych zastosowań w farmacji i medycynie. W przypadku pomiarów produktów naturalnych, metabolitów i innych określenie ich budowy na podstawie zmierzonych widm NMR może być trudne. Dlatego też obecnie obserwuje się powszechną „symbiozę” eksperymentu z metodami chemii teoretycznej, określanej ogólnie chemią obliczeniową (*in silico*). Aktualny rozwój metod chemii obliczeniowej [6, 7] w wielu przypadkach pozwala na wiarygodne przewidywanie parametrów struktury geometrycznej, energetyki i właściwości spektroskopowych w tym szczególnie nas interesujących, w kontekście tej pracy, parametrów NMR.

Celem prezentowanej pracy jest przybliżenie czytelnikowi problemów związanych z wiarygodnym przewidywaniem tensora ekranowania magnetycznego oraz przesunięć chemicznych wybranych molekuł o znaczeniu biologicznym i technologicznym przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości [8, 9] (DFT) w połączeniu z szeregiem baz funkcyjnych [7]. Szczegółowo przeanalizujemy benzen stosowany jako wzorzec (odnośnik) przesunięcia chemicznego w pracy laboratoryjnej a następnie zweryfikujemy jego przydatność do odtworzenia doświadczalnych wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C NMR cytozyny i izoprenu. Na przykładzie izoprenu pokażemy, iż obliczenia parametrów ^1H i ^{13}C NMR dla węglowodorów nienasyconych są znacznie mniej wymagające niż dla związków heterocyklicznych i pozwalają na uzyskanie dokładniejszych wyników. Wpływ rozpuszczalnika jest modelowany przy pomocy teorii rozpuszczalnika ciągłego (PCM) [10, 11].

1. OBLICZANIE TENSORA EKRANOWANIA MAGNETYCZNEGO

Dla pojedynczego atomu, zbioru atomów tworzących molekułę lub kilku indywidualnych fragmentów najistotniejszym parametrem wyznaczanym teoretycznie jest energia [6, 7]. Na początku należy wyznaczyć energię układu odpowiadającą strukturze równowagowej (E) optymalizując wszystkie parametry strukturalne, tj. odległości międzyatomowe, kąty walencyjne oraz kąty dwuścienne. Dla struktury równowagowej uzyskanej z modelowania molekularnego obliczany jest wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na ekranowanie poszczególnych jąder atomowych (spinów) układu. Obecnie powszechnie stosowaną metodą wyznaczania ekranowania magnetycznego jest tzw. podejście GIAO [12-14]. Tensor ekranowania magnetycznego (w ppm) jest drugą pochodną mieszaną energii układu po wielkości pola magnetycznego B i momentu magnetycznego (μ_N) danego jądra atomowego N [15]:

$$\sigma_{ij}^N = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu_{N_i} \partial B_j} \quad (1)$$

Można zauważyć, iż dowolny element tensora odpowiadający współrzędnym i oraz j jest drugą pochodną mieszaną energii względem i -tej współrzędnej pola magnetycznego i j -tej współrzędnej momentu magnetycznego. W powyższym równaniu i oraz j są indeksami współrzędnych kartezjańskich (np. $i = x, y, z$).

W przypadku cieczy i gazów ważna jest tzw. izotropowa wartość ekranowania magnetycznego wyrażona jako 1/3 śladu tensora ekranowania:

$$\sigma_N = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3 \quad (2)$$

Stała ekranowania magnetycznego jest sumą wkładów dia- i paramagnetycznych [16, 17], wkład paramagnetyczny jest dominujący w przypadku pierwiastków innych niż wodór:

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} \quad (3)$$

W porównaniu do HF metody funkcjonału gęstości zawyżają człon paramagnetyczny.

Teoretyczne przesunięcie chemiczne próbki (δ_N) względem ekranowania wzorca (σ_o) wylicza się ze wzoru (4):

$$\delta_N = \sigma_o - \sigma_N \quad (4)$$

Izotropowa wartość ekranowania magnetycznego (σ_N) jest bezpośrednio powiązana z obserwowanym położeniem sygnału (δ_N) w widmie NMR względem specjalnie dodanego wzorca przesunięcia chemicznego (δ_o). W tym miejscu należy zaznaczyć, iż ekranowanie magnetyczne σ_N dla danego spinu jądrowego (N) badanej substancji jest wielkością bezwzględną natomiast przesunięcie chemiczne δ_N jest parametrem względnym, zależnym od doboru wzorca.

Innym sposobem uzyskiwania teoretycznych wartości przesunięć chemicznych jest korelacja liniowa czyli skalowanie wyników teoretycznych i zmierzonych, polecana w publikacjach Alkorty [18], Nazarskiego [19, 20] oraz stosowanie kilku wzorców przesunięcia chemicznego [21]. W przypadku małych molekuł obliczenia GIAO można również wykonać dla eksperymentalnej struktury geometrycznej, np. uzyskanej z pomiarów dyfrakcji elektronowej (ED) lub mikrofalowych (MW) w fazie gazowej lub z rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w kryształach i neutronów w cieczach.

Większość badań NMR opiera się na wyznaczaniu przesunięcia chemicznego sygnałów próbki względem położenia wzorca wewnętrznego lub rzadziej zewnętrznego. Dopiero w ostatnich latach Jackowski, Jaszuński i współpracownicy [22, 23] zastosowali sygnał rezonansu helu-3 (^3He) jako uniwersalnego wzorca NMR. Korzystając z sygnału rozpuszczalnika deuterowanego możliwy jest bezpośredni pomiar ekranowania magnetycznego próbki zamiast jej przesunięcia chemicznego. Pomimo tego, w badaniach doświadczalnych nadal powszechnie stosuje się wzorce przesunięcia chemicznego [5, 24]. W przypadku widm ^1H , ^{13}C i ^{31}Si mierzonych w organicznych rozpuszczalnikach niepolarnych stosuje się głównie TMS [25]. Dla roztworów wodnych związków organicznych używa się DSS lub dioxan [24].

Metody chemii teoretycznej opierają się na przybliżeniach i ich dokładność wiąże się z zastosowaną metodą obliczeń, w tym głównie stopniem uwzględnienia efektów korelacji elektronowej oraz wyborem bazy funkcyjnej. Dobór metody obliczeń ściśle wiąże się z wielkością badanego układu molekularnego i z doбором bazy funkcyjnej [7]. Ze względów praktycznych, powszechnie stosuje się obliczenia DFT a wielkość i rodzaj molekuły decyduje o doborze bazy funkcyjnej. Podobnie jak szkło powiększające, druga pochodna „wyolbrzymia” szczegóły widma, dlatego łatwo zrozumieć, że obliczenia parametrów NMR wybraną metodą wymagają dobrej jakości bazy funkcyjnej. Wśród stosowanych baz funkcyjnych seria konsystentno-korelacyjna Dunninga cc-pVXZ [26-28] oraz polaryzacyjno-konsystentna Jensena [29-33] (pcS-n) cechują się systematyczną budową, w praktyce umożliwiającą ekstrapolację do granicy bazy zupełnej. Uzyskane przy ich pomocy wartości ekranowania magnetycznego zmieniają się w sposób regularny (w przybliżeniu eksponencjalny). W tym przypadku, stosując szereg rosnących baz funkcyjnych można szacować dla danej metody obliczeń wartość graniczną ekranowania magnetycznego dla bazy zupełnej (tzw. CBS), podobnie jak w przypadku energii i innych parametrów od niej zależnych [26, 34-39].

Ze wzoru (4) widać, iż dokładność teoretycznie wyznaczonego przesunięcia chemicznego zależy przede wszystkim od jakości obliczonego ekranowania magnetycznego próbki i wzorca. W szczególności, zastosowanie molekuły wzorca

o podobnej budowie umożliwia znoszenie się błędów systematycznych. Dla przykładu, zastosowanie benzenu zamiast TMS pozwala na dokładniejsze przewidywanie przesunięć chemicznych związków aromatycznych i z wiązaniami wielokrotnymi [21].

2. WYBÓR METODY I BAZY FUNKCYJNEJ

Wszystkie obliczenia wykonano przy pomocy programu Gaussian 16 [40]. Ekranowanie magnetyczne benzenu i metanu jako wzorców przesunięcia chemicznego ^1H , ^{13}C wyznaczano stosując metodę orbitali typu Londona (LAO), niezmienniczych względem skalowania wielkości pola magnetycznego niezależnego od położenia atomu w badanej molekułe (GIAO) [12-14]. Wyniki obliczeń GIAO NMR w dużym stopniu zależą od jakości struktury geometrycznej analizowanych molekuł i uwzględnienia oddziaływań międzymolekularnych. Najpierw przeprowadzono pełną optymalizację struktury geometrycznej na poziomie teorii B3LYPD3/aug-cc-pVQZ w fazie gazowej oraz w obecności rozpuszczalnika. Wpływ otoczenia modelowano przy pomocy metody ośrodka ciągłego [10] (PCM). PCM skutecznie modeluje wpływ niepolarnego otoczenia. Z drugiej strony, taki przybliżony opis rozpuszczalnika słabo odtwarza oddziaływania specyficzne, np. wiązania wodorowe.

Na podstawie naszych wcześniejszych badań [41, 42] oraz ostatnich doniesień literaturowych [43] do obliczeń wybrano następujące funkcjonały gęstości – B3LYP, OPBE oraz jego zmodyfikowaną wersję – xOPBE [43]. Ponadto, zastosowano dwie bazy funkcyjne typu Pople’a: 6-311++G(d,p) i 6-311++G(2d,p) oraz bardzo dużą bazę Dunning’a – aug-cc-pVQZ. Ponadto, zastosowano stosunkowo małą bazę funkcyjną STO(1M)-3G, zmodyfikowaną przez Leszczyńskiego i współpracowników [44, 45] z pierwotnej bazy minimalnej STO-3G [46]. Oryginalna baza STO-3G nie jest obecnie stosowana do obliczeń ze względu na bardzo niską jakość uzyskiwanych wyników. Z drugiej strony, jej zmodyfikowane wersje doskonale nadają się do przewidywania parametrów NMR nanorurek węglowych, fulerenów, cytozyny i 5-fluorocytozyny [42, 47, 48].

We wcześniejszych pracach analizowaliśmy dokładność wyznaczania teoretycznych wartości ekranowania magnetycznego i przesunięcia chemicznego cytozyny i 5-fluorocytozyny w próżni oraz DMSO, optymalizowanych przy użyciu szeregu baz funkcyjnych [42, 48]. Ekranowanie magnetyczne obliczano stosując funkcjonał B3LYP i bazę funkcyjną użytą do optymalizacji struktury geometrycznej.

2.1. EKRANOWANIE MAGNETYCZNE BENZENU I METANU JAKO WZORCÓW PRZESUNIĘCIA CHEMICZNEGO DLA ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH I NIENASYCONYCH

Dla trzech funkcjonałów gęstości, B3LYP, OPBE i xOPBE, wykonano obliczenia ekranowania magnetycznego benzenu i metanu w fazie gazowej i w roztworach przy pomocy czterech baz funkcyjnych o różnej wielkości, STO(1M)-3G, 6-311++G(d,p), 6-311+G(2d,p) oraz aug-cc-pVQZ. W Tabelach 1 i 2 zebrano obliczone wartości ekranowania magnetycznego ^1H i ^{13}C benzenu i metanu w próżni oraz w obecności trzech popularnych rozpuszczalników stosowanych w pomiarach NMR: chloroformu, DMSO i wody. Rozpuszczalniki te znacznie różnią się polarnością oraz stałą dielektryczną, mającą wpływ na deformację struktury geometrycznej i zmianę rozkładu gęstości elektronowej w obrębie substancji rozpuszczonej. Wybór baz funkcyjnych miał na celu dostosowanie najkorzystniejszej kombinacji funkcjonał gęstości vs baza pod kątem dokładności wyników oraz kosztów ich uzyskania.

Na podstawie danych zebranych w Tabelach 1 i 2 można zauważyć, iż obliczone funkcjonałem B3LYP wartości ekranowania magnetycznego znacznie różnią się od uzyskanych przy pomocy OPBE oraz xOPBE. Wartości ekranowania ^{13}C dla benzenu obliczone funkcjonałem B3LYP są mniejsze o około 13 ppm, a dla metanu o 6 ppm. Różnica ta zmniejsza się nieznacznie ze wzrostem rozmiaru bazy funkcyjnej. W przypadku ekranowania protonów benzenu funkcjonały OPBE i xOPBE zaniżają jego wartość o około 0,3 ppm, a dla metanu różnica ta jest znacznie mniejsza. Dla obu wzorców nie zaobserwowano znaczącego wpływu natury rozpuszczalnika na obliczone wartości ekranowania magnetycznego ^{13}C i ^1H . Silnie polarny rozpuszczalnik zmniejsza wartość ekranowania ^1H i ^{13}C NMR benzenu odpowiednio o około 0,2 i 0,6 ppm, w porównaniu do wartości obliczonych dla izolowanej molekuly. W przypadku ^1H metanu różnice te są znacznie mniejsze (ok. 0,02 ppm). Połączenie funkcjonału hybrydowego B3LYP z małą bazą STO(1M)-3G okazało się najkorzystniejszą kombinacją, dokładnie odtwarzającą doświadczalne ekranowanie magnetyczne ^{13}C zarówno benzenu jak i metanu (Rysunek 1). Wartości ekranowania ^{13}C benzenu i metanu uzyskane metodą B3LYP z dużą bazą znacznie odbiegają od wartości eksperymentalnych. Wynika to z przeszacowania wartości eksperymentalnych przez funkcjonał gęstości B3LYP w związku z zawyżeniem wkładu paramagnetycznego do sumarycznej wartości stałej ekranowania [49, 50]. Zaskakująco dobry wynik uzyskany dla kombinacji B3LYP/STO(1M)-3G wiąże się z korzystnym znoszeniem błędów stosowanej metody i bazy funkcyjnej. Bardzo dobre wyniki ekranowania ^{13}C i ^1H uzyskano również w obliczeniach xOPBE/aug-cc-pVQZ. Niestety, w tym przypadku obliczenia były bardzo czasochłonne.

Tabela 1. Ekranowanie magnetyczne ^{13}C i ^1H benzenu obliczane przy pomocy wybranych funkcjonałów gęstości i baz funkcyjnych

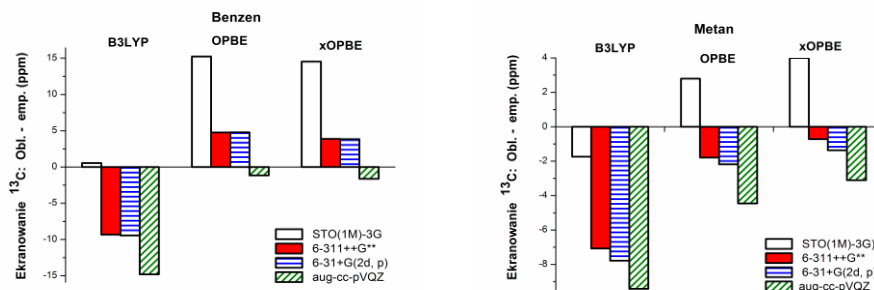
Table 1. ^{13}C and ^1H nuclear magnetic shieldings of benzene calculated using selected density functionals and basis sets

Baza funkcyjna	Ośrodek	B3LYP		OPBE		xOPBE	
		C	H	C	H	C	H
STO(1M)-3G	Próżnia	60,452	25,443	75,137	25,164	74,435	25,176
	CHCl_3	60,016	25,325	74,696	25,045	73,986	25,048
	DMSO	59,801	25,271	74,477	24,990	73,764	24,990
	Woda	59,789	25,268	74,465	24,987	73,752	24,986
6-311++G**	Próżnia	50,559	24,475	64,680	24,159	63,783	24,147
	CHCl_3	50,209	24,355	64,329	24,039	63,424	24,017
	DMSO	50,035	24,300	64,154	23,984	63,245	23,958
	Woda	50,025	24,297	64,145	23,981	63,235	23,954
6-311+G(2d,p)	Próżnia	50,460	24,35	64,691	24,019	63,741	24,016
	CHCl_3	50,078	24,235	64,305	23,904	63,343	23,891
	DMSO	49,885	24,182	64,110	23,851	63,142	23,834
	Woda	49,874	24,179	64,099	23,848	63,131	23,831
aug-cc-pVQZ	Próżnia	45,095	24,031	58,737	23,744	58,278	23,744
	CHCl_3	44,762	23,919	58,398	23,632	57,930	23,623
	DMSO	44,592	23,867	58,223	23,580	57,752	23,567
	Woda	44,582	23,865	58,214	23,577	57,743	23,564
Eksp.[51] (Emp.[41])	Próżnia	^{13}C : 57,105±0.009 (59,905)		^1H : 23,6 (23,9)			

Tabela 2. Ekranowanie magnetyczne ^{13}C i ^1H metanu obliczane przy pomocy wybranych funkcjonałów gęstości i baz funkcyjnych

Table 2. ^{13}C and ^1H nuclear magnetic shieldings of methane calculated using selected density functionals and basis sets

Baza funkcyjna	Ośrodek	B3LYP		OPBE		xOPBE	
		C	H	C	H	C	H
STO(1M)-3G	Próżnia	196,465	31,563	200,999	31,515	202,196	31,538
	CHCl_3	196,753	31,552	201,310	31,503	202,506	31,526
	DMSO	196,868	31,547	201,434	31,498	202,630	31,521
	Woda	196,874	31,547	201,440	31,498	202,636	31,520
6-311++G**	Próżnia	191,133	31,839	196,417	31,703	197,482	31,670
	CHCl_3	191,536	31,829	196,846	31,692	197,910	31,658
	DMSO	191,698	31,824	197,018	31,687	198,082	31,652
	Woda	191,706	31,824	197,027	31,687	198,091	31,652
6-311+G(2d,p)	Próżnia	190,423	31,817	196,019	31,675	196,835	31,645
	CHCl_3	190,806	31,805	196,423	31,662	197,242	31,631
	DMSO	190,960	31,800	196,585	31,657	197,405	31,626
	Woda	190,968	31,800	196,593	31,657	197,414	31,626
aug-cc-pVQZ	Próżnia	188,787	31,482	193,748	31,430	195,100	31,396
	CHCl_3	189,172	31,470	194,163	31,417	195,521	31,382
	DMSO	189,328	31,465	194,329	31,412	195,690	31,376
	Woda	189,336	31,464	194,338	31,411	195,699	31,376
Eksp. [52-54] (Emp.[41])	Próżnia	^{13}C : 195,0 (198,2)		^1H : 30,61±0,024 (31,21)			

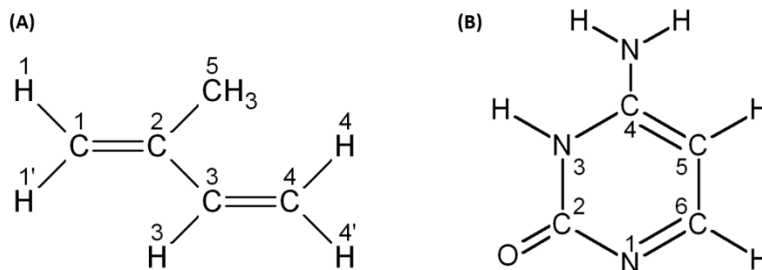


Rysunek 1. Odchylenia obliczonych wartości ekranowania magnetycznego ^{13}C benzenu oraz metanu od wartości empirycznych, uwzględniających poprawki rowibracyjne (ZVPC) struktury geometrycznej

Figure 1. Deviations of the calculated values of the ^{13}C magnetic shielding of benzene and methane from the empirical values, taking into account the rovibrational corrections (ZVPC) of the geometric structure

3. PRZESUNIĘCIE CHEMICZNE CYTOZyny I IZOPRENU

Korzystając z wcześniej otrzymanych wartości stałych ekranowania dla benzenu i metanu wyznaczyliśmy przesunięcia chemiczne dwóch modelowych związków, cytozyny i izoprenu, zawierających atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 . Numerację atomów tych molekuł przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schematyczna struktura (A) izoprenu i (B) cytozyny wraz z numeracją atomów

Figure 2. Schematic structure and atom numbering of (A) isoprene and (B) cytosine

Przesunięcie chemiczne próbki obliczane zgodnie z równaniem (4) dotyczy przypadków kiedy δ_0 wzorca wynosi 0 ppm. Natomiast, stosując benzen jako wzorec wtórny należy uwzględnić jego przesunięcie chemiczne obserwowane w widmach eksperymentalnych. Dla benzenu w fazie ciekłej położenie jego sygnałów w widmach ^{13}C i ^1H NMR wynosi odpowiednio 128.5 i 7.16 ppm [24].

Zmodyfikowane wzory na teoretycznie wyznaczone przesunięcia chemiczne [21, 42] (w ppm) względem benzenu jako wzorca są w związku z tym następujące:

$$\delta_i(\text{C}) = \sigma_o - \sigma_i + 128,5 \quad (5)$$

$$\delta_i(\text{H}) = \sigma_o - \sigma_i + 7,16 \quad (6)$$

Natomiast stosując metan jako wzorzec, powyższe równania należy zmodyfikować zgodnie z wartościami przesunięć chemicznych metanu podanymi w pracy Fulmera i współpracowników[55]

$$\delta_i(\text{C}) = \sigma_o - \sigma_i + \delta_{\text{CH}_4}(\text{C}) \quad (7)$$

$$\delta_i(\text{H}) = \sigma_o - \sigma_i + \delta_{\text{CH}_4}(\text{H}) \quad (8)$$

gdzie $\delta_{\text{CH}_4}(\text{C})$ odpowiada przesunięciu chemicznemu ^{13}C metanu w wybranym rozpuszczalniku (-4,63 w chloroformie, -4,01 w DMSO i -4,90 ppm dla wody). W przypadku $\delta_{\text{CH}_4}(\text{H})$ stosowaliśmy jednolitą korektę dla wszystkich rozpuszczalników (0,2 ppm).

Pierwszym analizowanym układem molekularnym jest izopren zawierający pojedyncze i podwójne wiązania węgiel-węgiel (Rysunek 2A). W Tabeli 3 zebrane są wartości przesunięć chemicznych izoprenu w próżni i w chloroformie, obliczane metodami, które dla benzenu i metanu dawały najlepszą zgodność wartości stałych ekranowania z eksperymentem (Tabele 1 i 2). Chloroform jest mało polarnym rozpuszczalnikiem i dlatego stosunkowo łatwo modelować widma zarejestrowane w tym środowisku. Wartości RMS dla przesunięć chemicznych liczonych względem benzenu przedstawione w Tabeli 3 wskazują, że obie metody obliczeń dają stosunkowo dokładne wyniki (RMS ok. 3,3 ppm dla ^{13}C oraz 0,4 ppm dla ^1H) natomiast wpływ rozpuszczalnika na jakość uzyskanych wyników teoretycznych jest znikomy. Zgodnie z oczekiwaniem, stosując metan jako wzorzec wtórny uzyskujemy znacznie gorsze modelowanie wyników eksperymentalnych ^1H i ^{13}C dla izoprenu o czym świadczą prawie dwukrotnie wyższe wartości RMS.

W Tabeli 4 zebrano obliczone wartości przesunięcia chemicznego ^1H i ^{13}C NMR cytozyny w próżni, wodzie i DMSO. Numeracja atomów cytozyny została przedstawiona na Rysunku 2B. Ze względu na brak danych doświadczalnych nie analizowaliśmy przesunięć chemicznych ^{17}O , ^{15}N i ^{19}F NMR. Należy zaznaczyć, iż w przypadku związków heterocyklicznych modelowanie teoretyczne parametrów NMR jest często mniej dokładne [42]. Można się spodziewać, że benzen który ma węgle w hybrydyzacji sp^2 będzie lepszym wzorcem dla cytozyny. Wbrew tym oczekiwaniom, metan lepiej sprawdza się jako wzorzec wtórny przesunięcia chemicznego dla cytozyny. Dla przykładu, wartości RMS(C) w wodzie, obliczane metodą xOPBE/aug-cc-pVQZ, wynoszą zaledwie 2,3 ppm, natomiast dla benzenu jako wzorca analogiczna wartość wynosi 4,7 ppm. Warto zauważyć, że dokładność obliczeń B3LYP/STO(1M)-3G w porównaniu z xOPBE/aug-cc-pVQZ jest tylko

nieznacznie gorsza (np. dla metanu jako wzorca wtórnego, RMS(C) dla cytozyny w wodzie wynosi ok. 3,9 vs 2,3) a czas obliczeń jest ponad stukrotnie dłuższy.

Tabela 3. Przesunięcia chemiczne ^1H i ^{13}C NMR izoprenu w próżni i CDCl_3 , obliczane metodami B3LYP/STO(1M)-3G oraz xOPBE/aug-cc-pVQZ, względem benzenu i metanu jako wzorców wtórnych. Dla porównania podano dostępne wartości doświadczalne w CDCl_3

Table 3. B3LYP/STO(1M)-3G and xOPBE/aug-cc-pVQZ calculated ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts of isoprene in the gas phase and CDCl_3 , with respect to benzene and methane as secondary references. Experimental chemical shifts in CDCl_3 are shown for comparison

Sygnał	Dośw. ^a	B3LYP		xOPBE	
		STO(1M)-3G		aug-cc-pVQZ	
	CDCl_3	Próżnia	CDCl_3	Próżnia	CDCl_3
	Benzen jako wzorzec wtórny				
C1	113,64	116,409	116,336	118,921	118,855
C2	142,46	146,264	146,772	145,335	145,967
C3	139,82	141,934	141,804	141,833	141,728
C4	116,75	111,570	111,936	114,189	114,616
C5	17,85	19,901	19,249	16,591	15,989
H1	4,99	5,177	5,152	4,731	4,709
H1	4,99	5,177	5,152	4,731	4,709
H3	6,44	7,019	7,003	6,364	6,345
H4	5,19	4,951	4,933	4,781	4,768
H4'	5,06	5,241	5,240	4,843	4,842
H(Me)	1,85	2,480	2,411	1,255	1,184
RMS(C)		3,40	3,31	3,11	3,20
RMS(H)		0,41	0,39	0,36	0,39
RMS(C,H)		2,42	2,36	2,21	2,28
Sygnał	Metan jako wzorzec wtórny				
C1	113,64	119,021	119,943	122,343	123,316
C2	142,46	148,876	150,378	148,757	150,428
C3	139,82	144,546	145,410	145,254	146,189
C4	116,75	114,182	115,543	117,611	119,076
C5	17,85	22,513	22,855	20,013	20,450
H1	4,99	4,337	4,419	5,423	5,508
H3	6,44	6,179	6,270	7,056	7,144
H4	5,19	4,111	4,200	5,473	5,567
H4'	5,06	4,401	4,507	5,535	5,641
H(Me)	1,85	1,640	1,678	1,946	1,983
RMS(C)		4,92	5,66	5,48	6,48
RMS(H)		0,65	0,58	0,42	0,50
RMS(C,H)		3,51	4,02	3,89	4,59

^a https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_78-79-5_13CNMR.html

Tabela 4. Przesunięcia chemiczne ^1H i ^{13}C NMR cytozyny w próżni, wodzie i w DMSO, obliczane metodami B3LYP/STO(1M)-3G oraz xOPBE/aug-cc-pVQZ, względem benzenu i metanu jako wzorców wtórnych. Dla porównania podano dostępne wartości doświadczalne w D_2O i DMSO^a

Table 4. B3LYP/STO(1M)-3G and xOPBE/aug-cc-pVQZ calculated ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts of cytosine in the gas phase, water and in DMSO, with respect to benzene and methane as secondary references. Experimental chemical shifts in D_2O and DMSO are shown for comparison^a

Sygnał	Dośw.		B3LYP			xOPBE		
	Woda	DMSO	STO(1M)-3G			aug-cc-pVQZ		
			Próżnia	Woda	DMSO	Próżnia	Woda	DMSO
	Benzen jako wzorzec wtórny							
C2	162,017	157,0	153,077	157,195	157,144	149,757	154,444	154,383
C4	170,155	166,7	156,063	157,819	157,800	161,259	163,208	163,186
C5	97,833	92,6	87,580	90,450	90,402	87,382	90,212	90,164
C6	145,990	142,8	141,928	143,697	143,669	141,888	143,851	143,819
H5	5,965	5,6	4,735	5,079	5,074	4,755	5,104	5,098
H6	7,49	7,3	6,824	6,974	6,972	6,683	6,836	6,834
RMS(C)			6,21 (8,16)	(5,99)	4,60	5,25 (7,55)	(4,66)	2,56
RMS(C,H)			4,83 (6,68)	(4,91)	3,72	4,17 (6,19)	(3,83)	2,45
Sygnał	Metan jako wzorzec wtórny							
C2	162,017	157,0	155,689	160,877	161,698	153,179	159,000	159,811
C4	170,155	166,7	158,675	161,500	162,354	164,681	167,764	168,613
C5	97,833	92,6	90,191	94,132	94,956	90,804	94,768	95,591
C6	145,990	142,8	144,540	147,378	148,223	145,310	148,407	149,247
H5	5,965	5,6	3,896	4,398	4,390	5,447	5,956	5,947
H6	7,49	7,3	5,985	6,293	6,289	7,375	7,688	7,683
RMS(C)			3,88 (5,92)	(3,85)	4,36	2,36 (4,63)	(2,34)	3,94
RMS(C,H)			3,72 (4,95)	(3,25)	3,78	2,27 (3,78)	(1,91)	3,05

^a w nawiasach podano wartości RMS liczone względem widma NMR w D_2O . Doświadczalne widma rejestrowane względem DSS skorygowano o wartość -2,01 ppm, odpowiadającą różnicy przesunięć chemicznych DSS względem TMS [56, 57].

UWAGI KOŃCOWE

Dokładność obliczonych przesunięć chemicznych w znacznym stopniu zależy od doboru wzorca. Nie istnieje wzorzec uniwersalny, odpowiedni do każdego typu cząsteczek. Logicznym wydaje się zastosowanie benzenu jako wzorca wtórnego dla cząsteczek zawierających atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 . Zastosowanie tej idei sprawdziło się znakomicie w przypadku cząsteczki izoprenu, gdzie dokładność modelowania widm NMR przy zastosowaniu benzenu jako wzorca wtórnego jest znacznie lepsza niż dla metanu. Natomiast cytozyna jako związek heterocykliczny jest znacznie trudniejszym przypadkiem. Wbrew oczekiwaniom, zastosowanie metanu jako

wzorca pozwala na wyraźnie lepsze modelowanie przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C NMR dla tego związku.

W celu wiarygodnego modelowania parametrów ekranowania magnetycznego należy ponadto starannie wybrać odpowiednią kombinację metody obliczeniowej i bazy funkcyjnej. Warto zauważyć, iż często obserwuje się dobre odtworzenie doświadczalnych parametrów NMR stosując tradycyjny funkcjonal B3LYP i małą bazę funkcyjną Leszczyńskiego STO(1M)-3G. Ponadto, stosowanie bardzo dużych i kosztownych obliczeniowo baz funkcyjnych (np. w przypadku xOPBE/aug-cc-pVQZ) nie wiąże się ze znaczną poprawą dokładności modelowanych przesunięć chemicznych cytozyny i izoprenu.

PODZIĘKOWANIA

Wszystkie obliczenia wykonano przy pomocy sprzętu i oprogramowania WCSS. Autorzy również dziękują za wsparcie finansowe w ramach Uniwersytetu Opolskiego oraz prof. Anan Wu (Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China) za udostępnienie sposobu implementacji nowego funkcjonału gęstości xOPBE w programie Gaussian 16.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York, 1959.
- [2] G.P. Schmidt, M.F. Reiser, A. Baur-Melnyk, Skeletal Radiology, 2007, **36**, 1109.
- [3] A. Dappert, R.S. Guenther, S. Peyrard, In-vivo magnetic resonance spectroscopy. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [4] A. Derome, Modern NMR Techniques for Chemistry Research. Pergamon Pr; 1st edition, 1987.
- [5] E. Breitmaier, W. Voelter, Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic Chemistry and Biochemistry. VCH, New York, 1987.
- [6] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. John Wiley and Sons, Chichester, England, 1999.
- [7] J.B. Foresman, A. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods; Ed. Second edn. Gaussian Inc, Pittsburg, PA, 1996.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., 1964, **136**, B864.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 1965, **140**, A1133.
- [10] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Comp. Chem., 1998, **19**, 404.
- [11] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev., 2005, **105**, 2999.
- [12] F. London, J. Phys. Radium (Paris), 1937, **8**, 397.
- [13] R. Ditchfield, Mol. Phys., 1974, **27**, 789.
- [14] K. Wolinski, J.F. Hinton, P. Pulay, J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**, 8251.
- [15] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, Chem. Rev., 1999, **99**, 293.
- [16] N.F. Ramsey, Phys. Rev., 1950, **78**, 699.
- [17] M.R. Baker, C.H. Anderson, N.F. Ramsey, Phys. Rev., 1964, **133**, A1533.
- [18] I. Alkorta, J. Elguero, Struct. Chem., 2003, **14**, 377.
- [19] R.B. Nazarski, P. Walejko, S. Witkowski, Org. Biomol. Chem., 2016, **14**, 3142.

- [20] R.B. Nazarski, Tetraazacyclotetradecane species as models of the polyazacrown macrocycles: Molecular structure and reorganizations in aqueous media (pH 0-14) as probed by NMR spectroscopy and computational methods - problems and solutions, In: D.W. Fitzpatrick, H.J. Ulrich (Eds.), *Macrocyclic chemistry: new research developments*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010, pp. 1-50.
- [21] A.M. Sarotti, S.C. Pellegrinet, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 7254.
- [22] M. Jaszuński, A. Antušek, P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski, M. Wilczek, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2012, **67**, 49.
- [23] Y. Yi, B. Adrjan, J. Włodarz, J. Li, K. Jackowski, S. Roszak, *J. Mol. Struct.*, 2018, **1166**, 304.
- [24] G.R. R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176.
- [25] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Grangers, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 1795.
- [26] T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [27] D.E. Woon, and Dunning, T. H. Jr., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- [28] A. Wilson, T. van Mourik, T.H. Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1996, **388**, 339.
- [29] F. Jensen, private communication.
- [30] F. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 9113.
- [31] F. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 7372.
- [32] F. Jensen, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 11198.
- [33] F. Jensen, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2008, **4**, 719.
- [34] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A.K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 243.
- [35] T.H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 9062.
- [36] E.R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.*, 1986, **86**, 681.
- [37] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 6104.
- [38] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 7059.
- [39] M.W. Feyereisen, D. Feller, D. Dixon, D. A., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 2993.
- [40] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16 Rev. C.01*. Wallingford, CT, 2016.
- [41] T. Kupka, M. Stachów, M. Nieradka, J. Kaminský, T. Pluta, *J. Chem. Theor. Comput.*, 2010, **6**, 1580.
- [42] R. Wałęsa, T. Kupka, M. Broda, *Struct. Chem.*, 2015, **26**, 1083.
- [43] J. Zhang, Q. Ye, C. Yin, A.-a. Wu, X. Xu, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 5824.
- [44] E. Voronkov, V. Rossikhin, S. Okovytyy, A. Shatckih, V. Bolshakov, J. Leszczynski, I. J. Quantum Chem., 2012, **112**, 2444.
- [45] K. Kapusta, E. Voronkov, S. Okovytyy, V. Korobov, J. Leszczynski, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, **92**, 2827.
- [46] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2657.

- [47] T. Kupka, M. Stachów, E. Chelmecka, K. Pasterny, M. Stobińska, L. Stobiński, J. Kaminský, J. Chem. Theor. Comput., 2013, **9**, 4275.
- [48] T. Kupka, A. Mnich, M.A. Broda, Magn. Reson. Chem., 2019, **57**, 489.
- [49] G. Buntkowsky, W. Hoffmann, T. Kupka, G. Pasterna, M. Jaworska, H.-M. Vieth, J. Phys. Chem., 1998, **102**, 5794.
- [50] D.B. Chesnut, The Ab Initio Computation of Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shielding. VCH Publishers, New York, 1996.
- [51] K. Jackowski, E. Maciaga, M. Wilczek, J. Mol. Struct., 2005, **744-747**, 101.
- [52] W.T. Raynes, in: R.K. Harris (Ed.) The Chemical Society, London, 1977, p. 1.
- [53] A.A. Auer, J. Gauss, J.F. Stanton, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 10407.
- [54] J. Gauss, J.F. Stanton, J. Chem. Phys., 1996, **104**, 2574.
- [55] G.R. Fulmer, A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, Organometallics, 2010, **29**, 2176.
- [56] T. Kupka, M.A. Broda, P.P. Wieczorek, Magn. Reson. Chem., 2020, **58**, 584.
- [57] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M. Cabral de Menezes, P. Granger, R.E. Hoffman, K.W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, **80**, 59.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 lipca 2020 r.

WPLYW WIĄZAŃ WODOROWYCH NA Kwasowość Związków Chemicznych

THE INFLUENCE OF HYDROGEN BONDING ON THE ACIDITY OF CHEMICAL COMPOUNDS

Jakub Brzeski, Mariusz Makowski*

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: mariusz.makowski@ug.edu.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Energia międzycząsteczkowego wiązania wodorowego a wartości pK_a
2. Długość wiązania wodorowego a wartości pK_a
3. Rola sieciowania
4. Studium przypadku - międzycząsteczkowe wiązania wodorowe a kwasowość zasad azotowych nukleotydów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Jakub Brzeski – ukończył studia magisterskie na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2017. W roku 2017 rozpoczął również studia doktoranckie na tym samym Wydziale. Jest asystentem w Katedrze Chemii Bionieorganicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego zainteresowania naukowe skupiają się wokół chemii kwantowej, a w szczególności zastosowania jej metod do badania problematyki superkwasów oraz związków kompleksowych metali przejściowych.



<https://orcid.org/0000-0003-4865-0152>



Prof. dr hab. Mariusz Makowski - ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego uzyskując kolejno: tytuł zawodowy magistra w 1999 roku, stopnie doktora nauk chemicznych w 2003 roku, doktora habilitowanego w 2012 roku, a w 2018 roku tytuł profesora nauk chemicznych. Od roku 1999 jest związany zawodowo z Wydziałem Chemii UG. Obecnie jest Kierownikiem Katedry Chemii Bionieorganicznej na Wydziale Chemii UG. Jego zainteresowania badawcze skupiają się na rozwoju pól siłowych stosowanych do przewidywania mechanizmów zwijania białek, analizy nieliniowej, wiązania wodorowego, chemii koordynacyjnej oraz bionieorganicznej. Jest współautorem ok. 100 publikacji oryginalnych i przeglądowych z IF oraz ponad 100 prezentacji konferencyjnych, w tym wykładów na zaproszenie. Prof. Mariusz Makowski kierował lub był wykonawcą grantów finansowanych przez KBN, MNiSW, NCN, FNP, NIH (USA), NCBiR. W latach 2004-2006 przebywał na podoktorskim stażu na Cornell University (USA), a w latach 2006-2012 odbył kilka krótkoterminowych staży (short-term) również na Cornell University. Za działalność naukową był kilkakrotnie wyróżniany stypendiami i nagrodami, m.in. FNP, MNiSW, MNiS, Rektora UG. W latach 2012-2016 pełnił funkcję prodziekana ds. studiów, a od 2016 roku jest dziekanem Wydziału Chemii UG. M.M. interesuje się historią, sportem, a w wolnych chwilach stara się grać w koszykówkę, pływać, jeździć na rowerze i uprawiać wędkarstwo morskie.



<https://orcid.org/0000-0002-7342-722X>

Szanowny Pan
Prof. dr hab. Zdzisław Latajka
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Z okazji Jubileuszu 72. Urodzin pragniemy złożyć Panu Profesorowi najserdeczniejsze gratulacje oraz życzenia zdrowia, satysfakcji z licznych życiowych dokonań i wszelkiej pomyślności. Wśród wielu Pańskich zasług, których, wszystkich nie sposób wyliczyć, nie można pominąć Pańskiego wieloletniego zaangażowania w pracę organizacyjną na rzecz rozwoju Uniwersytetu Wrocławskiego, promocji chemii, w tym chemii obliczeniowej w Polsce oraz integracji środowiska polskich chemików. Godnym podkreślenia jest Pański wkład w wychowanie i kształcenie kadry naukowej oraz specjalistów w zakresie chemii teoretycznej.

Wielce Dostojny Jubilacie! Raz jeszcze proszę przyjąć najserdeczniejsze życzenia zdrowia, wszelkiej pomyślności i codziennych radości w życiu osobistym.

Panie Profesorze! Ad multos annos!!!

Mariusz Makowski i Jakub Brzeski

ABSTRACT

Both intra- and intermolecular hydrogen bonds increase the acidity of the systems in which they occur. Stabilization of the anion formed after deprotonation with a single intramolecular hydrogen bond causes a significant increase in the strength of acid in question, compared to the system in which such interaction does not exist. Hydrogen bonds, through their influence on the acid-base properties of chemical compounds, play a key role in organic chemistry, coordination chemistry, biochemistry and medicine. This paper comprise a review of the most important publications on the impact of hydrogen bonds on the acidity of chemical compounds and the relationship between the specificity of hydrogen bonds and the strength of the resulting acid.

The relationship between intermolecular hydrogen bond energy and the pK_a value of a given complex is thoroughly discussed in this paper. It turns out that the energy of the hydrogen bond is not related to a single value of pK_a of neither the donor nor acceptor of this bond, but rather to the relative difference of these quantities. Namely, the strongest bonds are formed between those systems for which the pK_a 's of a donor and acid conjugated to an acceptor differ the least. The feature that clearly correlates with the pK_a value of the acid turns out to be the hydrogen bond length. The results of crystallographic studies have shown that the pK_a values of C-H acids strongly correlate with the length of C-H $\cdots$ O hydrogen bonds. It is worth noting here that the correlation is much better for systems in which the formation of a hydrogen bond is not sterically hindered. In the abundance of donor and acceptor groups in the structure of an acid and its corresponding base, the anion formed after deprotonation is stabilized by phenomenon known as networking. Spreading the negative charge over a larger area of the molecule increases the stability of the anion and thus significantly increases the strength of the corresponding acid. Acids, whose acidity is mainly based on the networking are called SHEAs (single-centered hydrogen-bonded enhanced acidity acids). In addition, the effect of hydrogen bonds on the acidity of specific biochemical systems, namely nucleobases, has been discussed based on the papers by Wetmore and collaborators. It turns out that intra- and extracellular water molecules should not be overlooked when assessing the acidity of biomolecules.

Keywords: hydrogen bonding, acidity, acidity scale

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, kwasowość, skala kwasowości

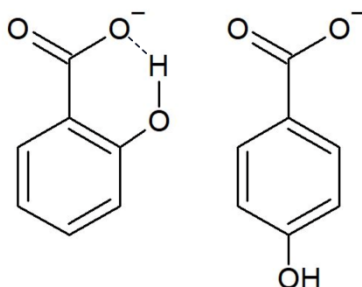
WPROWADZENIE

Ustalona w 1994 roku i do dzisiaj proponowana przez IUPAC definicja wiązania wodorowego to połączenie pomiędzy elektroujemnym atomem a atomem wodoru przyłączonym do innego elektroujemnego atomu. Oddziaływaniu temu przypisywana jest natura elektrostatyczna, co spowodowane jest niewielkim rozmiarem atomu wodoru, który pozwala na zachowanie relatywnie niewielkich odległości pomiędzy oddziałującymi ładunkami czy dipolami. Poza kilkoma przypadkami (najczęściej uwzględniającymi atom fluoru), energia tego typu wiązania najczęściej wynosi od kilku do kilkudziesięciu kcal/mol [1]. Bardziej powszechna i powszechnie akceptowana definicja rozszerza gamę potencjalnych akceptorów wiązania wodorowego o układy posiadające wiązania wielokrotne. Rolę donorów (najczęściej C, N, O, S oraz halogeny) oraz akceptorów (najczęściej N, P, O, S i Se) mogą pełnić różne pierwiastki układu okresowego w zależności od pK_a donora oraz akceptora [2].

Dzisiaj wiemy też, że wiązanie wodorowe może być również wynikiem oddziaływań kowalencyjnych. Wiązania tego typu opisane zostały przez Gastrone Gilliego i jego współpracowników [3] i nazwane zostały wiązaniami wodorowymi wspomaganymi rezonansem (RAHB z ang. *resonance-assisted H-bond*). Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem występują w układach w których donor i akceptor tegoż wiązania połączone są naprzemiennym układem pojedynczych i podwójnych wiązań. Układ ten pozwala na delokalizację elektronów π i powoduje przesunięcie atomu wodoru w kierunku środka odległości pomiędzy donorem a akceptorem wiązania. Poza zwyczajnym wiązaniem wodorowym (OHB z ang. *ordinary H-bond*) i wiązaniem wodorowym wspomaganym rezonansem często wyróżnia się również: wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem (CAHB z ang. *charge-assisted H-bond*) oraz wiązanie wodorowe wspomagane polaryzacją (PAHB z ang. *polarization-assisted H-bond*) [4].

Jednym z głównych czynników wpływających na kwasowość związków chemicznych jest stabilność anionów powstałych po ich deprotonacji [5-6]. Wysoka stabilność anionu łączy się często z wysoką polaryzowalnością oraz z występowaniem w jego strukturze: elektroujemnych atomów, rezonansu czy grup elektronoakceptorowych. Przykładowe występowanie w strukturze anionu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego skierowanego do ujemnie naładowanego atomu, stanowiącego centrum aktywności nukleofilowej anionu, zaklasyfikować można jako czynniki wyciągające gęstość elektronową (oraz dodatkowo w niektórych przypadkach rezonans). Obecność tego typu wiązania wodorowego jest niejednokrotnie powodem znacznego obniżenia wartości pK_a , w porównaniu do analogicznego układu w którym takie wiązanie nie występuje. Przykładowe wartości pK_a odpowiadające kwasom 2-hydroksybenzoesowemu (salicylowemu) oraz 4-hydroksybenzoesowemu to odpowiednio 2,98 (wartość zbliżona do tej odpowiadającej kwasowi chlorooctowemu!) oraz 4,54 [7]. Ta pokaźna różnica jest

głównie spowodowana faktem występowania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w zasadzie sprzężonej z kwasem 2-hydroksybenzoesowym i braku tegoż w zasadzie kwasu 4-hydroksybenzoesowego (Rysunek 1 poniżej).



Rysunek 1. Wzory szkieletowe zasad sprzężonych z kwasami 2-hydroksybenzoesowym (po lewej) oraz 4-hydroksybenzoesowym (po prawej)

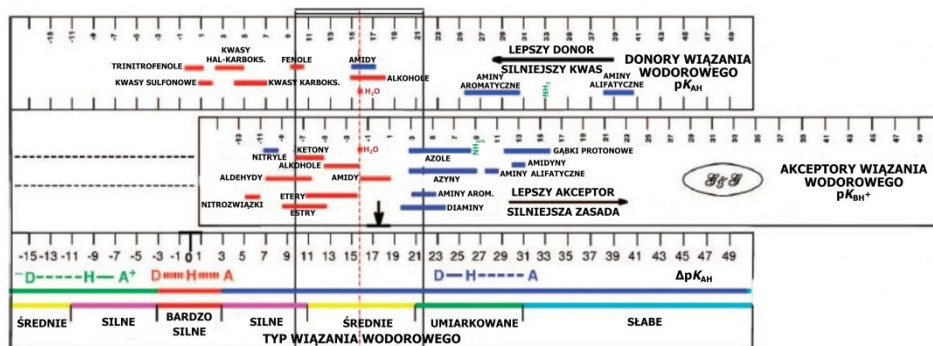
Figure 1. Skeletal formulae of 2-hydroxybenzoic (left) and 4-hydroxybenzoic acid (right) conjugated bases

Wspomniany przykład stanowi dowód wysokiego znaczenia wiązań wodorowych na położenie stanu równowag kwasowo-zasadowych, a przez to powoduje, że są one nieodzownym elementem między innymi chemii koordynacyjnej, biochemii czy farmakologii. Niniejsza praca stanowi przegląd aktualnej wiedzy o wpływie wiązań wodorowych na właściwości kwasowe układów chemicznych.

1. ENERGIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO WIĄZANIA WODOROWEGO A WARTOŚCI pK_a

Jedną z głównych cech odróżniających wiązania wodorowe od pozostałych wiązań chemicznych jest fakt, iż ich długości oraz energie nie zależą (w dominującej części) od typu atomów pomiędzy którymi są tworzone (od typu donora i akceptora). Zgodnie z wcześniejszymi badaniami termodynamicznymi [8][9] oraz spektroskopowymi [10] czynnikiem korelującym ze zwiększaniem energii wiązania wodorowego jest zmniejszanie różnicy w wartościach powinowactwa do protonu $\Delta PA = PA(D^-) - PA(A)$ lub analogicznie stałych kwasowości $\Delta pK_a = pK_{AH}(D - H) - pK_{BH^+}(A - H^+)$ grup donorowej oraz akceptorowej. Wyniki te świadczą o tym, że relacja pomiędzy wartością pK_a a energią wiązania wodorowego nie jest liniowa, a energia wiązania wodorowego jest raczej odwrotnie proporcjonalna do różnicy w pK_a donora (pK_{AH}) i kwasu sprzężonego z akceptorem (pK_{BH^+}). Paola Gilli razem ze współpracownikami zaproponowali tzw. suwak logarytmiczny pK_a (ang. *pK_a slide rule*) pozwalający oszacować energię wiązania wodorowego na podstawie ΔpK_a . Przykład określania siły oddziaływania wodorowego występującego w dimerze cząsteczki wody przy

użyciu fragmentarycznego suwaka (pełny znajduje się w pracy Gilli P, Pretto L, Bertolasi V and Gilli G. *Acc. Chem. Res.* 2009; **42**: 33-44[11]) zaprezentowany jest na Rysunku 2 poniżej.



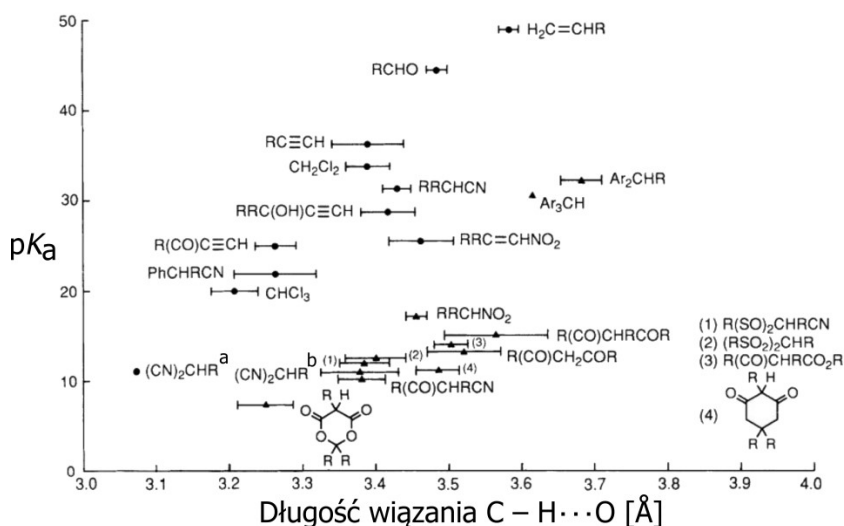
Rysunek 2. Określanie energii wiązania wodorowego występującego w dimerze wody ($O-H \cdots H$) przy użyciu suwaka zaproponowanego przez Gilli i współpracowników. Powyższy rysunek jest adaptacją (za zezwoleniem) rysunku z pracy Gilli P, Pretto L, Bertolasi V and Gilli G. *Acc. Chem. Res.* 2009; **42**: 33-44 [11]. Prawa autorskie należą do 2009 American Chemical Society of Chemistry

Figure 2. Determination of the strength of hydrogen bond in water dimer ($O-H \cdots H$) with the use of slide rule, as proposed by Gilli and collaborators. Above figure is an adaptation (with permission) of the figure from Gilli P, Pretto L, Bertolasi V and Gilli G. *Acc. Chem. Res.* 2009; **42**: 33-44[11]. Copyright 2009 American Chemical Society

Analiza danych na suwaku dostępnym w pracy Gilli'a pozwala stwierdzić, że kwasy $C-H$ tworzą najszerszy przedział wartości pK_a (od -11 do 53) a tym samym są one zdolne do tworzenia wiązań wodorowych każdego rodzaju. Kolejnym wnioskiem wynikającym z analizy suwaka pK_a jest fakt, iż największe *pokrywanie się* wartości pK_{AH} donorów oraz pK_{BH^+} akceptorów ma miejsce w przedziale od 0 do 14 i to właśnie w tym przedziale znajduje się najwięcej silnych wiązań wodorowych. Autorzy pracy podkreślają również, że wartość $\Delta pK_a = 0$ nie jest wartością graniczną a samo ΔpK_a może w niektórych przypadkach przyjmować wartości niższe od zera [12-13]. Dzieje się tak dlatego, że wartości pK_a podane w pracy odpowiadają wodnym roztworom substancji których dotyczą. Woda jako rozpuszczalnik o wysokiej stałej dielektrycznej ($\epsilon = 78.54$ w 298K) bardziej stabilizuje wiązania wodorowe z udziałem jonów (np. $D-H \cdots A^-$) niż te w których nadmiarowy ładunek nie jest obecny (np. $D-H \cdots A$). Podsumowując, zbiór wyników w tej pracy świadczy o tym, że sama wartość energii międzycząsteczkowego wiązania wodorowego nie jest związana w żaden sposób pojedynczymi wartościami pK_a donora czy akceptora, a energię tego oddziaływania można raczej szacować na podstawie wartości ΔpK_a .

2. DŁUGOŚĆ WIĄZANIA WODOROWEGO A WARTOŚCI pK_a

Naturalnym zdaje się oczekiwać, iż energia wiązania wodorowego (tak jak i każdego innego wiązania chemicznego) koreluje z długości rzeczzonego wiązania. W większości metod eksperymentalnych określenie długości wiązania chemicznego jest łatwiejsze niż określenie energii tego wiązania. W związku z tym Pedireddi i Desiraju zbadali w 1992 korelację pomiędzy pK_a (w DMSO) różnego rodzaju $C-H$ kwasów a długością wiązania wodorowego $C-H \cdots O$ występującego w 551 wybranych strukturach krystalicznych z bazy CSD [14]. Wcześniejsze badania tego typu przeprowadzone na pochodnych chloroformu [15], alkenach i alkinach [16] udowodniły (zgodnie z intuicją), że pK_a badanych układów jest odwrotnie proporcjonalne do długości wiązania które tworzą. Otrzymana przez nich zależność pomiędzy pK_a a długością wiązania wodorowego przedstawiona jest na Rysunku 3 poniżej [14]. Dla układów które nie posiadają w swojej strukturze atomu tlenu (np. CH_3Cl), akceptorowy atom tlenu pochodzi z innej molekuly obecnej w danej strukturze krystalicznej. Dla układów typu $RCH-NO_2$, takich jak np. CH_3-NO_2 czy $(CH_3)_2CH-NO_2$ wartość pK_a do której odnieśli się autorzy została wyliczona jako średnia wartości pK_a odpowiadających poszczególnym związkom.



Rysunek 3. Wykres długości wiązania $C-H \cdots O$ w funkcji pK_a (DMSO) dla grup funkcyjnych z pracy Pedireddi i Desiraju. Kwasy w których nie występuje zawada sterczynna oznaczone zostały przez • natomiast te w których taka przeszkoda występuje oznaczone zostały przez ▲. Dla układów $(CN)_2CHR$ (a) odpowiada pojedynczemu układowi w którym zawada sterczynna nie występuje, natomiast (b) odpowiada średniej ze wszystkich struktur tego typu. Powyższy rysunek jest adaptacją (za zezwoleniem) rysunku z pracy Pedireddi VR and Desiraju GR. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992: 988[14]. Prawa autorskie należą do 1992 Royal Society of Chemistry

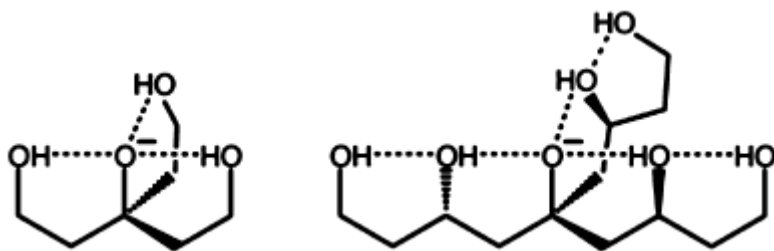
Figure 3. Plot of $C-H \cdots O$ distances versus pK_a (DMSO) for the functional groups in Pedireddi and Desiraju study. Sterically unhindered carbon acids are shown as ● while for those marked ▲, the approach of the $C-H$ and O groups is more difficult. For $(CN)_2CHR$ compounds, (a) represents a single unclathrated structure while (b) represents the average of all structures of this type. Above figure is an adaptation (with permission) of the figure from Pedireddi VR and Desiraju GR. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992: 988[14]. Copyright 1992 Royal Society of Chemistry

Jak widać z powyższego wykresu korelacja pomiędzy pK_a a długością wiązania wodorowego jest znacznie większa dla kwasów w których dostęp do kwaśnego atomu wodoru dla akceptorowego atomu tlenu nie jest utrudniony zawadą steryczną (np. grupą fenyłową), niż dla układów w których zawada tego typu występuje. Uzyskane przez Pedireddi i Desiraju wyniki świadczą również o tym, że kwasowość badanego układu może być szacowana na podstawie krystalograficznie wyznaczonej długości wiązania wodorowego (w przypadku braku zawady sterycznej). Wyniki uzyskane w ramach tej pracy opisują więc krystalograficzną skalę kwasowości.

3. ROLA SIECIOWANIA

Kataliza kwasowo-zasadowa stanowi jeden z najważniejszych mechanizmów katalizy enzymatycznej. Większość tego typu reakcji wymaga przekroczenia wysokiej bariery aktywacyjnej. Znaczny wkład do stabilizacji stanu przejściowego mają wiązania wodorowe. Energia większości wiązań wodorowych występujących w roztworze znajduje się poniżej 10 kcal/mol [17]. Te typowe wiązania wodorowe nie tłumaczą jednak kinetyki w jakiej enzymy przyspieszają reakcje chemiczne. Cleland [18], Gerlt i Gassman [19], Kreevoy [20] oraz Frey [21] zaproponowali wytłumaczenie działania enzymów istnieniem tzw. niskobarierych wiązań wodorowych (LBHBs z ang. *low-barrier hydrogen bonds*) o energii ≥ 20 kcal/mol. Te silne wiązania wodorowe występują między innymi w reakcjach enzymatycznych chymotrypsyny, proteazy serynowej czy syntazy cytrynianowej. Jak pokazali przy użyciu zarówno metod obliczeniowych jak i eksperymentalnych Shokri [22] i współpracownicy, innym sposobem stabilizacji stanów przejściowych katalizowanych przez enzymy są wiązania wodorowe stabilizowane przez sieciowanie. Zbadali oni kwasowość polioli (przy czym szczególna uwaga poświęcona została dwóm z nich: tetraolowi - $(HOCH_2CH_2)_3COH$ oraz heptaolowi - $(HOCHCH_2CH_2CH(OH)CH_2)_3COH$) w DMSO. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż zasady sprzężone z tymi alkoholami stabilizowane są obecnością wiązań wodorowych, przy czym zasada sprzężona z heptaolem stabilizowana jest przez wiązania wodorowe dwóch rodzajów. Mianowicie, tworzone są trzy wiązania wodorowe do anionowego centrum trzeciorzędowej grupy alkoholowej (nazywa-

ne w tej pracy wewnętrznymi) oraz trzy kolejne oddziaływania pomiędzy grupami hydroksylowymi (nazywane w tej pracy zewnętrznymi). Drugi typ wiązań wodorowych jest energetycznie mniej istotny z punktu właściwości kwasowych, ze względu na fakt, iż oddziaływania tego typu obecne są zarówno w kwasie jak i sprzężonej z nim zasadzie.



Rysunek 4. Najbardziej trwałe ułożenie wiązań wodorowych w zasadach $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{CO}^-$ oraz $(\text{HOCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{CO}^-$. Rysunek pochodzi z pracy Shokri A, Abedin A, Fattahi A i Kass SR. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; **134**: 10646-10650 [22] za zezwoleniem. Prawa autorskie należą do 2012 American Chemical Society of Chemistry

Figure 4. Most favorable hydrogen-bonding arrangements for $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{CO}^-$ and $(\text{HOCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_3\text{CO}^-$ bases. Reprinted with permission from Shokri A, Abedin A, Fattahi A and Kass SR. *J. Am. Chem. Soc.* 2012; **134**: 10646-10650 [22]. Copyright 2012 American Chemical Society

Do eksperymentalnego wyznaczenia wartości pK_a alkoholi w roztworze użyty został rezonans magnetyczny - ^1H NMR. Natomiast do określania kwasowości w fazie gazowej (wyrażonej w wartości zmiany entalpii swobodnej Gibbsa reakcji deprotonacji danego kwasu - ΔG_{acid}) użyto zarówno podejścia eksperymentalnego jak i teoretycznego. Eksperymentalnie kwasowość w fazie gazowej wyznaczono przy zastosowaniu jonizacji przez elektrorozpylanie (ESI). Teoretycznego wyznaczania kwasowości dokonano przy użyciu dwóch podejść, mianowicie B3LYP/6-311+G(d,p) oraz M06-2X/maug-cc-pVT(+d)Z. Efekty solwatacyjne przybliżono przy użyciu CPCM. W celu teoretycznego wyznaczenia wartości pK_a w DMSO, użyto jako wartości referencyjne wyznaczone dla etanolu wartości ΔG_{acid} oraz dobrze znanej w literaturze wartości $\text{pK}_a = 29.8$ tego alkoholu [23]. W ten sposób przeskalowano wartości ΔG_{acid} odpowiadające pozostałym alkoholom w taki sposób, żeby otrzymać teoretycznie wyznaczone pK_a . Uzyskane wyniki wartości ΔG_{acid} oraz pK_a przedstawione zostały odpowiednio w Tabeli 1 oraz Tabeli 2 poniżej.

Tabela 1. Eksperymentalnie oraz teoretycznie wyznaczone wartości ΔG_{acid} [kcal/mol]^a
 Table 1. Experimental and theoretical gas-phase acidities ΔG_{acid} [kcal/mol]^a

Układ	B3LYP/6-311+G(d,p)	M06-2X/maug-cc-pVT(+d)Z	Wynik eksperymentalny
(CH ₃) ₃ COH	366,9	368,6	369,2±0,87
(HOCH ₂ CH ₂) ₃ COH	334,5	335,0	334,4±1,7
(HOCHCH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂) ₃ COH	319,9	320,2	313,5±5,0
PhOH	339,2	341,0	341,5±1,0
CH ₃ CO ₂ H	339,3	340,2	339,9±1,7

^a Wyniki przedstawione w tabeli pochodzą z pracy [22]. Dokładna metodyka i procedury wyznaczania wartości znajdują się w wymienionych pracach.

Wyniki teoretyczne uzyskane obiema metodami dały wartości zbliżone do eksperymentalnych, przy czym wyniki przy użyciu metody M06-2X dały niższy średni błąd (0,5 vs 1,5 kcal/mol). Jak można zauważyć z Tabeli 1 powyżej kwasowość heptanolu jest zbliżona do tej odpowiadającej HBr ($\Delta G_{acid} = 318,3 \pm 0,1$ kcal/mol [24]). Wynik ten jest spowodowany ponadprzeciętną stabilnością anionu powstałego po deprotonacji heptaolu, wywołaną w dużej mierze występowaniem w jej strukturze sieci wiązań wodorowych.

Tabela 2. Eksperymentalne oraz teoretyczne wartości pK_a w DMSO^a
 Table 2. Experimental and theoretical DMSO pK_a values^a

Układ	B3LYP/6-311+G(d,p)	M06-2X/maug-cc-pVT(+d)Z	Wynik eksperymentalny
(CH ₃) ₃ COH	30,8	29,7	32,2
(HOCH ₂ CH ₂) ₃ COH	16,4	14,8	16,1±0,2
(HOCHCH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂) ₃ COH	13,6	11,7	11,4±0,2
PhOH	18,2	19,4	18,0
CH ₃ CO ₂ H	13,7	12,8	12,3

^a Wyniki z tabeli pochodzą z pracy [22]. Dokładna metodyka i procedury wyznaczania wartości znajdują się w wymienionych pracach.

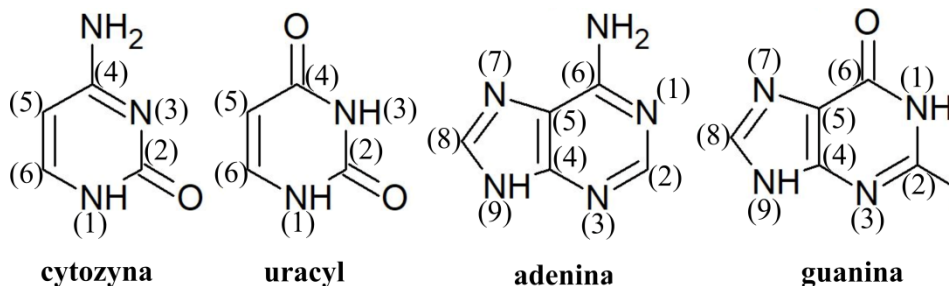
W strukturze tetraolu wyróżnić można grupy hydroksylowe dwóch rodzajów: trzy grupy pierwszorzędowe oraz jedna grupa trzeciorzędowa. Obliczenia teoretyczne wykazały, że trzeciorzędowa grupa hydroksylowa charakteryzuje się 4,7 (B3LYP/6-311+G(d,p)) lub 4,2 (M06-2X/maug-cc-pVT(+d)Z) niższym pK_a niż pierwszorzędowa. Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych wartości pK_a zauważyć można, że wartość odpowiadająca tetraolowi jest o 16,1 jednostek niższej niż pK_a odpowiadające alkoholowi *tert*-butylowemu. Różnica ta spowodowana jest występowaniem trzech dodatkowych grup hydroksylowych w tetraolu oraz stabilizacją sprzężonej z nim zasady poprzez trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Średnio, jedno wiązanie wodorowe tego typu zwiększa kwasowość wynikowego układu (zmniejsza wartość ΔG_{acid}) o 7,3 kcal/mol (5,4 jednostki pK_a).

Uzyskane wyniki pokazują też, że heptaol jest około $\sim 10^5$ razy silniejszym kwasem niż tetraol (oraz 10^{21} silniejszym kwasem niż alkohol *tert*-butylowy!). Tak wielka różnica w kwasowości świadczy o tym, że stabilizacja ładunku ujemnego w sprzężonej z heptaolem zasadzie wychodzi poza pierwszą sferę wiązań wodorowych. W wyniku oddziaływania pomiędzy centrum alkoholowym a trzema drugorzędowymi grupami hydroksylowymi część nadmiarowej gęstości elektronowej jest przesuwana na te drugorzędowe grupy hydroksylowe, co w efekcie czyni je silniejszymi akceptorami wiązań wodorowych. W związku z tym, wiązania wodorowe powstałe w zewnętrznej sferze, pomiędzy drugorzędowymi a pierwszorzędowymi grupami hydroksylowymi są silniejsze w sprzężonej zasadzie niż w kwasie. Jedno wiązanie wodorowe tego typu powoduje zwiększenie kwasowości odpowiadającego kwasu średni o 2,1 kcal/mol (1,6 jednostki pK_a). Energia wewnętrznego wiązania wodorowego stanowi więc $\sim 1/3$ energii wiązania zewnętrznego. Łatwo przewidzieć, że wiązania wodorowe z dalszych sfer również wpływają na kwasowość odpowiadającego kwasu, jednak ich wkład w obniżenie wartości pK_a jest odpowiednio mniejszy i zapewne zanedbywalny w większości rozważań. Wyniki uzyskane w ramach tej pracy świadczą o tym, że rozmycie nadmiarowego ładunku ujemnego poza centrum może prowadzić do stabilizacji stanu przejściowego procesów katalizowanych enzymatycznie. Kwasy dla których obdarzony ujemnym ładunkiem atom sprzężonej z nimi zasady jest stabilizowany wielokrotnymi wiązaniami wodorowymi nazwane zostały kwasami o kwasowości zwiększonej jednocentrowym wiązaniem wodorowym – SHEA (z ang. *single-centered hydrogen-bonded enhanced acidity acids*) [25].

4. STUDIUM PRZYPADKU – MIĘDZYCZĄSTECZKOWE WIĄZANIA WODOROWE A KWASOWOŚĆ ZASAD AZOTOWYCH NUKLEOTYDÓW

Wiązania wodorowe pełnią kluczową rolę w układach biologicznych. Biorą one udział między innymi w zwijaniu białek, organizacji struktury węglowodanów, wiązaniu substratów do centrów aktywnych enzymów czy łączeniu nukleotydów tworząc tym samym helisę DNA. Ze względu na swoją powszechność w układach biologicznych, znajomość wpływu wiązań wodorowych na właściwości fizykochemiczne biomolekuł jest fundamentalna do zrozumienia mechanizmów działania wyżej wspomnianych układów. Każda z zasad nukleotydów, posiada kilka potencjalnych miejsc donorowych wiązanie wodorowe (kwaśnych wodorów). Grupa badawcza Stacey Wetmore zbadała (przy użyciu metod teoretycznych) wpływ wiązań wodorowych w kompleksach zasadach purynowych i pirymidynowych z trzema prostymi układami: H_2O , HF oraz NH_3 na kwasowość wynikowych układów [26–28]. Z biologicznego punktu widzenia, najważniejsze są

oddziaływania z wodą, jednak głównym celem wspomnianej pracy było określenie wpływu wiązań wodorowych różnego rodzaju na kwasowość wynikowego kompleksu. Grupa badawcza Wetmore ograniczyła (na podstawie tworzenia odpowiednich anionów w procesie glikolizy wiązań przez enzymy naprawcze DNA) liczbę miejsc donorowych do jednego. Dla poszczególnych zasad azotowych są to: zasady pirymidynowe – (N1), zasady purynowe – (N9).



Rysunek 5. Wzory szkieletowe przedstawiające zasady badane przez Wetmore i współpracowników wraz ze zastosowaną przez nich numeracją

Figure 5. Skeletal formulae showing the nucleobases studied by Wetmore and collaborators along with the numbering they used

Autorzy pracy zastosowali specyficzną notację w celu opisanie miejsc tworzenia wiązań wodorowych tworzonych w kompleksach zasad z HF, H₂O, oraz NH₃. Mianowicie, przykładowy kompleks adeniny N3(N4) z fluorowodorem oznacza, że azot N3 jest akceptorem wiązania wodorowego od fluorowodoru, a azot N4 donorem wiązania wodorowego do atomu fluoru z cząsteczki fluorowodoru. Natomiast zapis O2-N3 oznacza, że dla danego kompleksu są w zasadzie obecne dwa atomy akceptorowe (brak nawiasów), w tym przypadku O2 oraz N3. Tabela 3 poniżej zestawia kwasowości (wyrażone w zmianie entalpi reakcji deprotonacji danego kompleksu - ΔH_{acid}) kompleksów zasad azotowych nukleotydów z HF, H₂O oraz NH₃.

Tabela 3. Wyznaczone na poziomie B3LYP/6-311+G(2d,p) (N1) kwasowości cytozyny, tyminy, uracylu oraz (N9) kwasowości adeniny i guaniny w kompleksach z fluorowodorem, wodą oraz amoniakiem (wyrażone w ΔH_{acid}). Wpływ wiązań wodorowych na kwasowość wynikowego kompleksu w porównaniu do kwasowości izolowanych zasad azotowych podany jest w nawiasach. Wszystkie wartości wyrażone są w kcal/mol.

Table 3. B3LYP/6-311+G(2d,p) (N1) acidities of cytosine, thymine, uracil and (N9) acidities of adenine and guanine complexed with hydrogen fluoride, water and ammonia (expressed in ΔH_{acid}). The effects of hydrogen bonding on the acidity on resulting complex with comparison to isolated nucleobases are given in parentheses. All values are given in kcal/mol

Miejsce wiązania	HF	H ₂ O	NH ₃
Cytozyna ^a			
O2-N3	331,6 (13,2)	335,9 (8,9)	339,9 (4,9)
N3(N4)	333,2 (11,6)	339,9 (4,9)	344,5 (0,4)
Tymina ^b			
O2(N3)	316,8 (12,2)	328,9 (4,9)	334,4 (-0,6)
O4(N3)	323,7 (10,1)	329,9 (3,8)	334,9 (-1,2)
Uracyl ^a			
O2(N3)	319,8 (12,3)	327,2 (4,8)	332,8 (-0,8)
O4(N3)	321,9 (10,2)	328,3 (3,8)	333,4 (-1,3)
Adenina ^a			
N1(N6)	326,3 (9,9)	331,9 (4,4)	336,3 (-0,0)
N7(N6)	322,3 (13,9)	330,3 (6,0)	335,4 (0,8)
N7(C8)	-	-	333,2 (3,0)
N1(C2)	-	-	333,5 (2,7)
Guanina ^a			
O6(N1)	327,1 (8,4)	333,2 (2,3)	337,6 (-2,2)
N3(N2)	326,1 (9,3)	330,4 (5,1)	334,8 (0,6)
O6-N7	323,5 (11,9)	327,6 (7,9)	331,2 (4,2)

^a Wyniki z tabeli pochodzą z prac Wetmore i współpracowników [26][27][29]. ^b Wyniki z pracy McConella i współpracowników [28]. Dokładna metodyka i procedury wyznaczania wartości znajdują się w wymienionych pracach.

Dla wszystkich zasad badanych w grupie Wetmore widoczny jest jednakowy trend wpływu poszczególnej z dodawanych cząsteczek na wzrost kwasowości wynikowego kompleksu i wygląda on następująco $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$. Pomimo obecności różnych miejsc akceptorowych wiązanie wodorowe dostępnych w cytozynie w porównaniu z uracylem oraz tyminą, trendy w kwasowości (N1) kompleksów z HF, H₂O oraz NH₃ są podobne dla wszystkich pirymidyn. Widać również, że dla każdej pirymidyn wpływ wiązań wodorowych na moc wynikowego kwasu jest podobny w identycznych miejscach wiązania cząsteczki nieorganicznej (HF, H₂O czy NH₃). Kolejnym wnioskiem nasuwającym się z wyników przedstawionych w tabeli jest fakt, że rodzaj przyłączanej do zasady cząsteczki bardziej wpływa na właściwości kwasowe wynikowego kompleksu niż miejsce wiązania tej cząsteczki. Jak widać, tworzone przez zasady nukleotydowe (jak również przez sprzężone z nimi zasady) wiązania wodorowe z obecnymi

zarówno wewnątrz komórki jak i w przestrzeni międzykomórkowej cząsteczkami wody znacząco wpływają na zwiększenie kwasowości tych zasad.

UWAGI KOŃCOWE

W niniejszej pracy zostały przedstawione i omówione wyniki najważniejszych prac traktujących o relacji pomiędzy występowaniem wiązań wodorowych a kwasowością badanych układów. Najważniejsze wnioski wynikające z tej analizy zawarte zostały w poniższych punktach:

1. Tworzenie wiązań wodorowych zwiększa kwasowość badanego układu w stosunku do analogicznego układu, w którym wiązania tego typu nie występują nawet o kilka jednostek, bez względu na stosowaną skalę kwasowości.
2. Energia międzycząsteczkowego wiązania wodorowego nie jest zależna od pojedynczych wartości pK_a donora oraz akceptora tego wiązania, a raczej od różnicy w kwasowości donora oraz kwasu sprzężonego z wspomnianym akceptorem ($\Delta pK_a = pK_{AH}(D - H) - pK_{BH^+}(A - H^+)$).
3. Wartość pK_a układu jest silnie skorelowana z długością wiązania wodorowego, które tworzy „kwaśny” atom wodoru. Mianowicie, kwasowość związków chemicznych jest odwrotnie proporcjonalna do długości rzeczzonego wiązania. Wyznaczone eksperymentalnie długości wiązań wodorowych tego typu mogą więc stanowić swoistą skalę kwasowości. Przy czym powinno się porównywać jedynie długości wiązań należących do tego samego typu (np. $C - H \cdots O$).
4. Występowanie w strukturze związku chemicznego więcej niż jednej grupy donorowej oraz brak zawady sterycznej pomiędzy tymi grupami stwarzają możliwość występowania tzw. *sieciowania*. Zjawisko to przyczyniając się do stabilizacji anionu powstałego po deprotonacji kwasu znacząco zwiększa jego moc.
5. Ze względu na fakt, iż wiązania wodorowe są zjawiskiem wszechobecnym zarówno w układach biologicznych jak i obiektach nieożywionych, ich wpływ na kwasowość nie powinien być marginalizowany.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Muller, Pure Appl. Chem., 1994, **66**, 1077.
- [2] P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, Acc. Chem. Res., 2009, **42**, 33.
- [3] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, J. Am. Chem. Soc., 1989, **111**, 1023.
- [4] G. Gilli, P. Gilli, J. Mol. Struct., 2000, **552**, 1.
- [5] D.D. DesMarteau, Science (80-.), 2000, **289**, 72.
- [6] M. Czapla, O. Ciepla, J. Brzeski, P. Skurski, J. Phys. Chem. A., 2018, **122**, 8539.
- [7] Edytorzy: E. P. Serjeant, B. Dempsey, Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, Pergamon Press, Oxford, Nowy Jork 1979.

- [8] P. Kebarle, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1977, **28**, 445.
- [9] T. Zeegers-Huyskens, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **129**, 172.
- [10] Z. Malarski, M. Rospenk, L. Sobczyk, E. Grech, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 401.
- [11] P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 33.
- [12] L. Sobczyk, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 377.
- [13] P. Huyskens, L. Sobczyk, I. Majerz, *J. Mol. Struct.*, 2002, **615**, 61.
- [14] V.R. Pedireddi, G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 988.
- [15] G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 179.
- [16] G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 454.
- [17] J. Peter Guthrie, *Chem. Biol.*, 1996, **3**, 163.
- [18] W.W. Cleland, *Biochemistry*. 1992, **31**, 317.
- [19] J.A. Gerlt, P. G. Gassman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11552.
- [20] W. Cleland, M. Kreevoy, *Science* (80-.), 1994, **264**, 1887.
- [21] P. Frey, S. Whitt, J. Tobin, *Science* (80-.), 1994, **264**, 1927.
- [22] A. Shokri, A. Abedin, A. Fattahi, S.R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10646.
- [23] F.G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21**, 456.
- [24] K.M. Ervin, V.F. DeTuri, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 9947.
- [25] Z. Tian, A. Fattahi, L. Lis, S.R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16984.
- [26] M. Di Laudo, S.R. Whittleton, S.D. Wetmore, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10406.
- [27] K.C. Hunter, L.R. Rutledge, S.D. Wetmore, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 9554.
- [28] T.L. McConnell, C.A. Wheaton, K.C. Hunter, S.D. Wetmore, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6351.
- [29] S.R. Whittleton, K.C. Hunter, S.D. Wetmore, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 7709.

Praca wpłynęła do Redakcji 4 czerwca 2020 r.

CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH: OD DIMERÓW DO MODELI MIKROSOLWATACYJNYCH

CHARACTERIZATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS: FROM DIMERS TO MICROSOLVATION MODELS

Jarosław J. Panek*, Aneta Jezierska

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

**e-mail: jaroslaw.panek@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Teoretyczny opis oddziaływań międzycząsteczkowych w świetle metody SAPT

1.1. Krótkie wprowadzenie do metody SAPT

1.2. Zastosowanie metody SAPT na przykładzie dimerów i trimerów

2. Modele mikrosolvacyjne

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Jarosław J. Panek jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego i jest zatrudniony jako adiunkt w Zakładzie Chemii Teoretycznej, a także od października 2019 r. pełni funkcję kierownika Zespołu Struktury i Dynamiki Makroukładów. W swojej pracy doktorskiej, za którą otrzymał wyróżnienie i nagrodę Ministra Edukacji Narodowej i Sportu (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 w asocjatach molekularnych 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 hab. 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 we Włoszech (SISSA, Triest) i w Słowenii (National Institute of Chemistry, Ljubljana). 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 *ab initio*.



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

ABSTRACT

Intermolecular interactions play an important role in many processes at the molecular level. In the contemporary science, there is a growing interest concerning the characteristics of such interactions. Therefore, the computational chemistry can provide answers to many questions, which could not be answered using experimental methods. The Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT) method was applied to characterize the energy partitioning in dimers, trimers and microsolvation models. The investigated complexes belong to various classes of compounds, e.g.

- dimers of: $\text{NH}_3 \cdots \text{HX}$, HF-pyridine, cycloalkanes, hypohalous acids;
- trimers of: $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ or $\text{NH}_3 \cdots \text{HF} \cdots \text{HF}$;
- microsolvation models (biotin - water molecules).

The current study summarizes recent years of our research devoted to the intermolecular interactions.

Keywords: SAPT, intermolecular hydrogen bond, microsolvation, dimers, trimers, molecular associates

Słowa kluczowe: SAPT, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, mikrosolwatacja, dimery, trimery, asocjaty molekularne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

MD	– (ang. <i>Molecular Dynamics</i>) – dynamika molekularna
SAPT	– (ang. <i>Symmetry Adapted Perturbation Theory</i>) – metoda rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii

WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania opisem oddziaływań międzycząsteczkowych [1-3]. Wiele uwagi poświęca się nowym rodzajom oddziaływań, takim jak np. wiązania halogenowe (*halogen bonds*) [4-7], czy też wiązania wodorowe z „odwróconym” ładunkiem (*charge inverted hydrogen bonds*) [8,9], a także innego typu (nietypowym) oddziaływaniom, takim jak np. A-H... δ itp. [10,11]. Czym zatem, ogólnie rzecz ujmując, jest oddziaływanie międzycząsteczkowe? Według najprostszej definicji jest to wynik działania sił przyciągających lub odpychających atomy i cząsteczki, innych niż wiązania chemiczne. Do oddziaływań międzycząsteczkowych zalicza się:

- Oddziaływania dyspersyjne, Van der Waalsa – najsłabsze
- Oddziaływania dipol-dipol i podobne multipolowe (np. kwadrupol – kwadrupol w dimerze dwutlenku węgla)
- Wiązania wodorowe
- Oddziaływania jon-jon (elektrostatyczne) – najsilniejsze [12]

Oddziaływania międzycząsteczkowe decydują o wielu procesach na poziomie molekularnym. Wśród nich można wymienić np. agregację cząsteczek, tworzenie się faz skondensowanych oraz strukturę tych faz. Procesy biochemiczne, takie jak transport elektronów pomiędzy związkami, czy też zwijanie białek, odbywają się albo przy udziale zmiany stopnia utlenienia (sekwencji procesów utleniania i redukcji), bądź też cząsteczek pomocniczych (np. tzw. białek opiekuńczych), albo wprost opierają się na wzajemnym rozpoznawaniu molekuł (np. oligomeryzacja białek, aktywność enzymatyczna, łączenie się antygenów i przeciwciał) poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe. Agregację małych cząsteczek i mechanizmy działania makromolekuł biologicznych łączy gałąź chemii zwana chemią supramolekularną, stawiającą sobie za cel zrozumienie natury oddziaływań międzycząsteczkowych różnego typu. Zrozumienie mechanizmów zachodzących procesów na poziomie molekularnym umożliwi racjonalne projektowanie połączeń cząsteczek o pożądanych właściwościach fizyko-chemicznych i strukturze [13]. A zatem w dzisiejszej nauce obserwuje się niegasnącą potrzebę zrozumienia strukturotwórczej roli oddziaływań międzycząsteczkowych. Należy pamiętać, że kierunkowość tych oddziaływań i ich dynamika mają kluczowe znaczenie. W artykule pokrótce przedstawimy rezultaty badań teoretycznych otrzymanych dla asocjatów molekularnych – dimerów, trimerów, a także większych modeli mikrosolvacyjnych. Scharakteryzujemy oddziaływania międzycząsteczkowe, dzięki którym dyskutowane kompleksy są stabilne. Nasze zainteresowanie naturą oddziaływań międzycząsteczkowych, jak też metodami opisu teoretycznego tych zjawisk, inspirowane jest pracami prof. dr hab. Zdzisława Latajki, twórcy i długoletniego kierownika Zespołu Teoretycznego Modelowania Procesów Chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Od początku swej działalności naukowej prof. Zdzisław Latajka specjalizuje się w kwantowochemicznym

opisie niekowalencyjnych asocjatów, w tym układów z wiązaniem wodorowym, pracując m.in. nad dimerami $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{N}_2$ i $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{CO}$ [14], $\text{NH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$ [15] czy $\text{HCOOH}\cdots\text{CO}$ [16]. Co bardzo istotne, na wczesnym etapie rozwoju metod podziału energii oddziaływania zaproponował skuteczną metodologię takiego podziału [17] wykorzystując ją we wspomnianych wyżej pracach.

1. TEORETYCZNY OPIS ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECzkOWYCH W ŚWIEtle METODY SAPT

1.1. KRÓTKIE WPROWADZENIE DO METODY SAPT

Efekt energetyczny reakcji tworzenia asocjatu (np. dimeru) jest wielkością mierzalną. Energia oddziaływania jest już w ścisłym sensie konstruktem modelowym, bo jest zdefiniowana dla struktur monomerów takich jak w dimerze. Pomijamy zatem energię deformacji – zaadaptowania się struktury monomeru do nowego optimum w dimerze. Jednak przy słabych oddziaływaniach taka deformacja może być niewielka, poza tym jej uwzględnienie stawia kolejne pytania o przyczyny takiej, a nie innej zmiany strukturalnej. Pozostajemy zatem przy energii oddziaływania rozumianej jako efekt energetyczny wynikający ze wzajemnego oddziaływania cząsteczek-monomerów mających strukturę optymalną dla asocjatu.

Jednak takie postawienie sprawy rodzi pytanie, czy da się tę energię oddziaływania, E_{int} , rozłożyć na składowe wynikające z konkretnych procesów fizycznych. Niestety nie ma jednoznacznego sposobu takiego podziału, można zaproponować wiele niesprzecznych schematów. Jednym z najlepiej rozwiniętych spośród nich jest rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. *Symmetry Adapted Perturbation Theory*) – SAPT [18]. Wykorzystujemy w nim podział dokładnego Hamiltonianu na wkłady Hartree-Focka monomerów, F_A i F_B , człony korelacyjne działające wewnątrz monomerów, W_A i W_B , oraz wkład obejmujący oddziaływania między monomerami, V :

$$\hat{H} = \hat{F}_A + \hat{W}_A + \hat{F}_B + \hat{W}_B + \hat{V}$$

Jeśli teraz dokona się rozwinięcia perturbacyjnego, odpowiednie poprawki do energii będą indeksowane według rzędu rachunku zaburzeń względem operatora międzycząsteczkowego (pierwsza cyfra oznaczenia) i względem operatorów działających wewnątrz monomeru (druga cyfra oznaczenia). Przykładowo człon E^{12} zawiera wkłady międzycząsteczkowe pierwszego rzędu i wewnątrzcząsteczkowe drugiego rzędu.

Ważną zaletą schematu SAPT jest to, że można poszczególne wkłady pogrupować w cztery główne grupy o ściśle zdefiniowanych interpretacjach fizycznych. Człony elektrostatyczne E_{elst} odpowiadają kulombowskim oddziaływaniom rozkładów gęstości elektronowej izolowanych monomerów (nie-

zaburzonych obecnością partnera), a człony wymienne E_{exch} to odpychanie Pauliego tych „zamrożonych” gęstości elektronowych. Gdy uwolni się orbitale monomerów i pozwoli im na wzajemną polaryzację, doprowadzi to do członów indukcyjnych (polaryzacyjnych) E_{ind} i polaryzacyjno-wymiennych $E_{\text{ex-ind}}$, zaś uwzględnienie multipoli chwilowych daje w wyniku wkłady dyspersyjne E_{disp} . Szczegółowy opis roli poszczególnych wkładów znajduje się w pracy [19]. Zależnie od tego, jakie wkłady uwzględnimy, otrzymamy hierarchię poziomów SAPT, z czego najpowszechniej stosuje się poziomy SAPT0 (zgodny z metodą Hartree-Focka) i SAPT2 (zbliżony dokładnością do rachunku zaburzeń MP2):

$$E_{\text{SAPT0}} = E_{\text{elst}}^{10} + E_{\text{exch}}^{10} + E_{\text{ind},r}^{20} + E_{\text{ex-ind},r}^{20} + \delta E^{\text{HF}} + E_{\text{disp}}^{20} + E_{\text{ex-disp}}^{20}$$

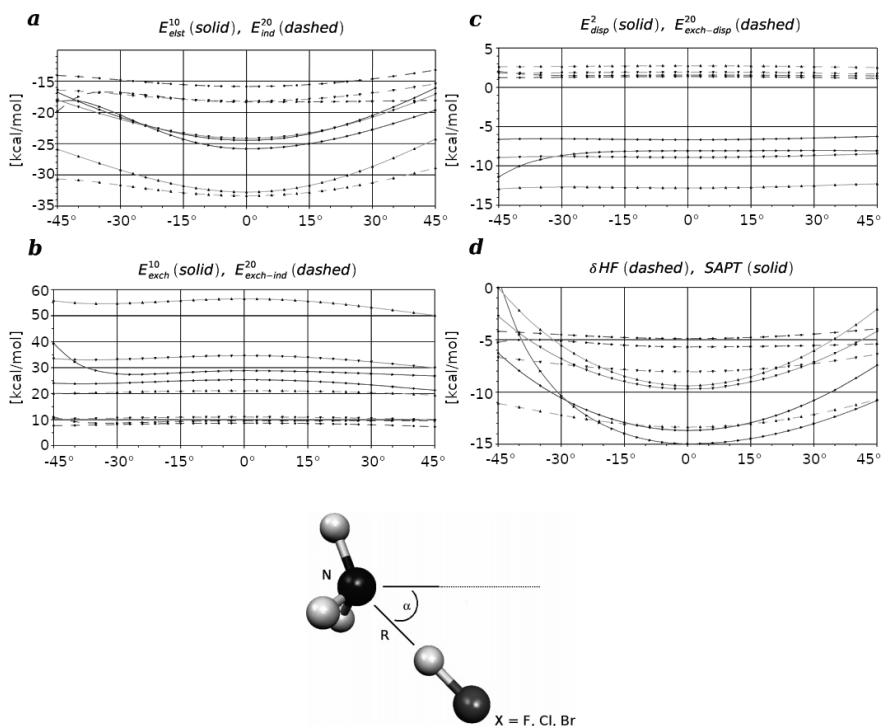
$$E_{\text{SAPT2}} = E_{\text{SAPT0}} + E_{\text{elst},r}^{12} + E_{\text{exch}}^{11} + E_{\text{exch}}^{12} + {}^tE_{\text{ind}}^{22} + {}^tE_{\text{ex-ind}}^{22}$$

Dzięki metodzie rozwinięcia gęstości elektronowej na specjalnie dobrane pomocnicze funkcje bazy (ang. *density fitting*) poziom SAPT0 ma obecnie koszt obliczeniowy porównywalny z MP2. Ciekawy przegląd dokładności różnych poziomów SAPT zależnie od doboru bazy funkcyjnej znajduje się w pracy Parkera et al. [20].

1.2. ZASTOSOWANIE METODY SAPT NA PRZYKŁADZIE DIMERÓW I TRIMERÓW

Przyjrzyjmy się zatem kierunkowości oddziaływań oraz naturze sił wiążących słabe kompleksy molekularne. Kierunkowość oddziaływań jest nierozzerwalnie związana ze strukturą cząsteczek tworzących kompleksy lub agregaty na poziomie molekularnym. Popatrzmy na kierunkowość oddziaływań biorąc za przykład rezultaty badań zależności kątowej składowych energii oddziaływania dla kompleksów amoniaku z HF, HCl, HBr oraz pirydyny z HF [21]. Układy typu $\text{NH}_3 \cdots \text{HX}$ można uznać za modelowe w badaniach nad międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi [22,23], gdyż pozycja protonu w mostku wodorowym silnie zależy od otoczenia (np. mikrosolvatacji). Składowe energii oddziaływania w dużej mierze zależą od wzajemnego ułożenia cząsteczek względem siebie. Narzędziem chemii obliczeniowej, które pozwala nam na analizę składowych jest opisana skrótowo w poprzednim rozdziale metoda rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii, czyli *Symmetry Adapted Perturbation Theory* (SAPT) [18]. W metodzie tej energia oddziaływania jest rekonstruowana jako suma członów o dobrze określonym sensie fizycznym, np. wkłady E_{elst}^{10} i E_{exch}^{10} są to odpowiednio: energia oddziaływania kulombowskiego oraz odpychanie wymienne (Pauliego) izolowanych gęstości elektronowych składowych dimeru (czyli cząsteczek izolowanych/monomerów) obliczonych na poziomie Hartree-Focka. Taki sposób określenia składowych powoduje, że łatwo wyznaczyć zależności kątowe poszczególnych typów oddziaływań. W badanych dimerach składowe

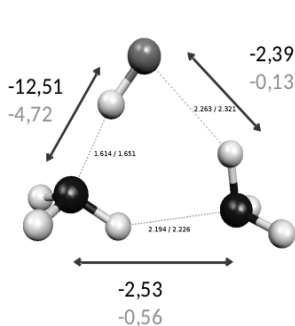
wymienne i poprawki wymiennie-dyspersyjne są słabo zależne od kąta α (Rysunek 1), jednak widać, że dla kompleksu pirydyna – HF dla kąta α poniżej -35° następuje już znaczące nakładanie się chmur elektronowych dimerów (w tym przypadku – atomów wodoru z HF i pirydyny), co daje w efekcie znaczny wzrost odpychania Pauliego. Co więcej, towarzyszący temu nagły wzrost znaczenia oddziaływań dyspersyjnych wydaje się być wyrazem kłopotów ze zbieżnością rachunku zaburzeń.



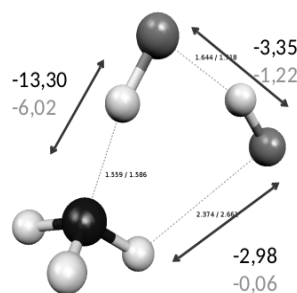
Rysunek 1. Zależności kątowe składowych energii oddziaływania dla dimerów NH_3 z HF, HCl, HBr i pirydyna-HF. Rysunek ilustrujący kompleks pokazuje obszar dodatnich wartości kąta α . Dla kompleksu pirydyna-HF kąty dodatnie: ruch HF poza płaszczyznę pierścienia pirydyny, ujemne – w płaszczyźnie. a - wkład elektrostatyczny i indukcyjny (polaryzacyjny); b - wkład wymienny i polaryzacyjne poprawki do wymiany; c - człon dyspersyjny i poprawki dyspersyjne do wymiany; panel d – człon resztkowy oraz całkowita energia oddziaływania według metody SAPT

Figure 1. The angular dependencies of the interaction energy contributions for the dimers: NH_3 with HF, HCl or HBr, and pyridine-HF. The structure of the investigated complexes with the distortion angle indicated. Positive values of α : the HX moves on the symmetry plane between the ammonia hydrogen atoms (or out of the pyridine ring plane). a – electrostatic and induction (polarization) terms; b – exchange and polarization corrections of the exchange; c – dispersion term and the dispersion correction of the exchange; d – residual term and the total interaction energy according to the SAPT method. Reprinted from [21] with permission from the American Chemical Society

Bez kierunkowe okazują się być siły dyspersyjne, znów z zastrzeżeniem obszaru kąta α poniżej -35° dla kompleksu pirydyny z HF, co jednak przypisujemy możliwym kłopotom ze zbieżnością rozwinięcia zaburzeniowego w sytuacji silnego nakładania się chmur elektronowych dimerów. Natomiast interesująco przedstawiają się zależności katowe wkładu elektrostatycznego oraz indukcyjnego. Wkład elektrostatyczny można przybliżyć klasycznym modelem oddziaływania dipol-dipol prowadzącym do cosinusowej zależności katowej, natomiast wkład indukcyjny w widoczny sposób jest zależny od typu atomu fluorowca. Jak widzimy, dla HF zależność katowa jest słaba, za to dla HBr sam wkład E_{ind}^{10} jest większy (co do wartości bezwzględnej), a jego zależność katowa znacznie silniejsza, co doskonale odpowiada zmianom polaryzowalności atomowych w szeregu $F < Cl < Br$. Natomiast słabo widoczna jest polaryzacja pierścienia aromatycznego przez HF, co jest ciekawym rezultatem naszych badań teoretycznych. Jednak wartym szczególnego podkreślenia jest wykazanie, jak metoda SAPT umożliwia odróżnienie wiązań wodorowych od oddziaływań elektrostatycznych (w przybliżeniu – typu dipol-dipol) o zbliżonej energii. Omówimy to na przykładzie układów wielociałowych – trimerów typu $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ oraz $\text{NH}_3 \cdots \text{HF} \cdots \text{HF}$, które zostały przedstawione na Rysunku 2.



Wkład trójciałowy: -1,78 kcal/mol



Wkład trójciałowy: -3,13 kcal/mol

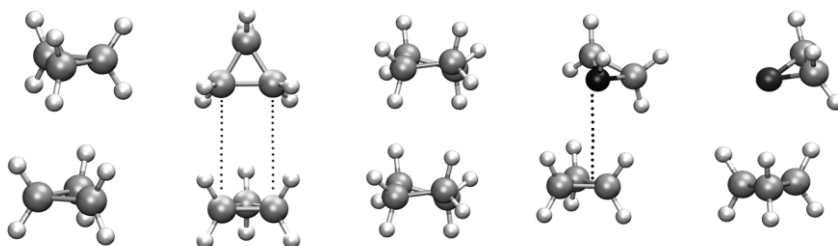
Rysunek 2. Trimery: $\text{NH}_3 - \text{HF}$. Wartość górna – całkowita energia oddziaływania dimerów [kcal/mol] według metody SAPT, wartość dolna – człon resztkowy $\delta\text{HF}_{\text{intr}}$.

Figure 2. Trimers: $\text{NH}_3 - \text{HF}$. Upper value – dimers total interaction energy [kcal/mol] according to the SAPT method, lower value – residual term $\delta\text{HF}_{\text{intr}}$. Reprinted from [21] with permission from the American Chemical Society

W strukturze trimery $\text{NH}_3 \cdots \text{HF} \cdots \text{HF}$ widoczna jest obecność dwóch oddziaływań o zbliżonej wartości energii: $\text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ (-2,98 kcal/mol) oraz $\text{HF} \cdots \text{HF}$ (-3,35 kcal/mol). Jak widzimy, parametrem różnicującym te oddziaływania jest resztkowy człon $\delta\text{HF}_{\text{intr}}$. W przypadku $\text{NH}_3 \cdots \text{HF}$ wartość tego członu wynosi jedynie -0,06 kcal/mol, natomiast dla $\text{HF} \cdots \text{HF}$ jego wartość wynosi aż

-1,22 kcal/mol. Człon $\delta H_{\text{int},r}$ grupuje poprawki wyższych rzędów do energii oddziaływania na poziomie Hartree-Focka, jego duża wartość świadczy tutaj o bardziej skomplikowanej naturze wiązania wodorowego w dimerze $\text{HF}\cdots\text{HF}$, niż kontaktu, który możemy określić jako elektrostatyczny w przypadku $\text{NH}_3\cdots\text{HF}$.

Zastanówmy się teraz, w jaki sposób oddziaływania dyspersyjne stabilizują dimery cykloalkanów, decydując o ich strukturze [24]. Na Rysunku 3 zostały zilustrowane dyskutowane dimery. Natomiast na Rysunku 4 zostały pokazane zależności kątowe składowych energii oddziaływania dla dimerów cyklopropanu (D_{3h}) i cyklobutanu (D_{2d}) dla obrotu wokół osi dimeru.

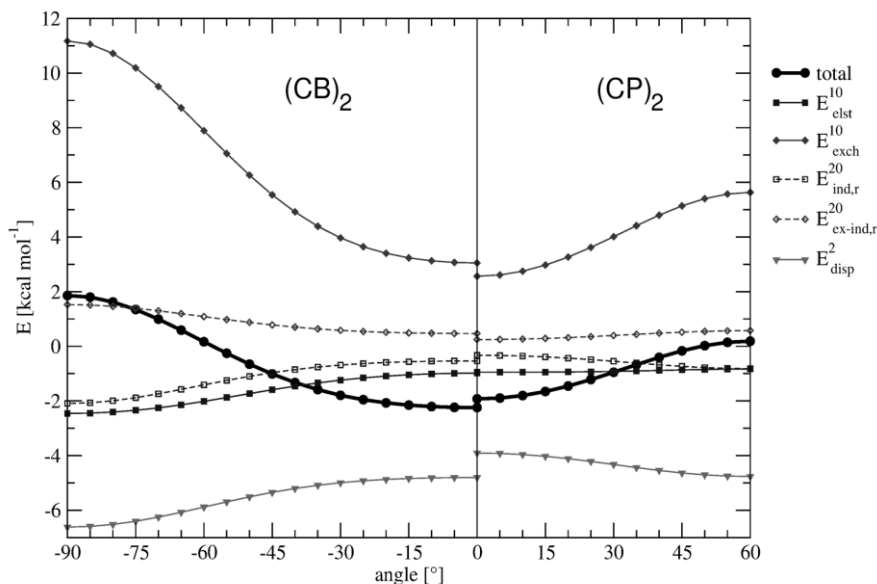


Rysunek 3. Struktury badanych dimerów cykloalkanów

Figure 3. The structures of the investigated cycloalkane dimers. Reprinted from [24] with permission from Elsevier

W przypadku badanych dimerów dowiedziono że siły dyspersyjne, w związku z ich powszechnością, dla słabych kompleksów mogą konkurować siłą z bardzo słabymi wiązaniami wodorowymi modyfikując ich rolę strukturotwórczą.

Wyznaczone eksperymentalnie struktury krystaliczne cyklopropanu i cyklobutanu [25,26] zawierają elementy strukturalne o symetrii C_s w cyklopropanie i oddziaływania „stackingowe” D_{2d} w cyklobutanie. Jak pokazuje Rysunek 4, najsilniejszą zależność kątową dla „stackingowych” dimerów cyklopropanu (symetria D_{3h}) i cyklobutanu (D_{2d}) wykazują człony wymienne. Jest to znów związane, podobnie jak w przypadku dimerów $\text{NH}_3\cdots\text{HX}$, z oddziaływaniem atomów wodoru (zawada steryczna). Niska polarność dyskutowanych dimerów jest zaś zobrazowana małymi wartościami członów E_{elst}^{10} i $E_{\text{ind},r}^{20}$, zwłaszcza w pobliżu minimum (kąt 0°). W Tabeli 1 zestawiono wybrane składowe energii oddziaływania dla dimerów z udziałem cykloalkanów (CP – cyklopropan, CB – cyklobutan, AZ – azyrydyna $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}$, OX – oksiran $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), przy czym porównano klasyczne podejście SAPT do przyspieszonego schematu SAPT-KS używającego teorii DFT do wyznaczenia efektów korelacji elektronowej wewnątrz monomerów. Schemat SAPT-KS wykazuje dla badanych układów lekkie niedoszacowanie energii wiązania.



Rysunek 4. Zależności kątowe składowych energii oddziaływania dla dimerów cyclopropanu (D_{3h}) i cyclobutanu (D_{2d}) dla obrotu wokół osi dimeru

Figure 4. The angular dependencies of the interaction energy terms for cyclopropane (D_{3h}) and cyclobutane (D_{2d}) during the rotation around the dimer symmetry axis. Reprinted from [24] with permission from Elsevier

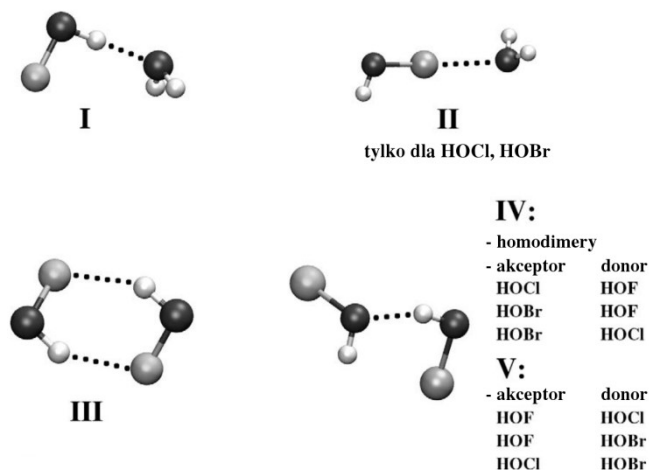
Tabela 1. Wybrane składowe energii oddziaływania [kcal/mol] dla dimerów cykloalkanów
Table 1. The selected terms of interaction energy [kcal/mol] for the cycloalkanes dimers

	CP-CP SAPT	D_{3h} CP-CP SAPT-KS	D_{3h} CP-CP SAPT	C_s CB-CB SAPT	D_{2d} CB-CB SAPT-KS	D_{2d} CB-CB SAPT-KS	CP-AZ	CP-OX
SAPT-SCF	+1,538		+1,146	+2,000			+0,882	+0,793
E_{disp}^2	-3,908	-3,892	-3,287	-4,802	-4,808		-4,276	-3,866
SAPT E_{int}	-1,925	-1,771	-1,761	-2,243	-1,971		-2,665	-2,362

Tabela 1 pokazuje, że dimery nie są stabilne na poziomie nieskorelowanym (Hartree-Focka), a dopiero wkład dyspersyjny i uwzględnienie korelacji elektronowej pozwalają na utworzenie się stabilnych dimerów. Wprowadzenie heteroatomów i utworzenie słabych oddziaływań typu $C-H \cdots O$ i $C-H \cdots N$ nie wpływa znacząco na konformacje dimerów – w przypadku słabych kompleksów

z udziałem małych cykloalkanów, to siły dyspersyjne mają przeważające znaczenie strukturotwórcze.

Z punktu widzenia chemii atmosfery interesujące są oddziaływania w dimerach utworzonych przez kwasy tlenowe HOX (X = F, Cl, Br) pomiędzy sobą, albo też z cząsteczką wody [27]. Na Rysunku 5 zostały przedstawione kompleksy, dla których podział energii wyznaczono w oparciu o metodę SAPT.



Rysunek 5. Dimery kwasów halogenowych(I), a także dimery typu HOX...H₂O

Figure 5. The dimers of hypohalous acids as well as the dimers of HOX...H₂O. Adapted from [27] with permission from Elsevier

Wśród znalezionych struktur dimerów typu HOX...H₂O znaleziono też takie z wiązaniem halogenowym, a nie wodorowym (oznaczone jako **II** na Rysunku 5). Są to jednak dimery o niższej energii oddziaływania niż te, w których występuje wiązanie wodorowe, np. w dimerze typu **II** dla HOBr...H₂O energia oddziaływania wynosi -4,04 kcal/mol (na poziomie SAPT), zaś typu **I** aż -7,75 kcal/mol. Kolejnym ważnym wnioskiem w odniesieniu do dimerów kwasów halogenowych(I) jest wykazanie, że w przypadku małych cząsteczek struktura kompleksu z dwoma wiązaniami wodorowymi, ale w niekorzystnej, nieliniowej geometrii (oznaczone jako **III** na Rysunku 5), nie musi być korzystniejsza energetycznie od takiej z pojedynczym, ale w pełni liniowym wiązaniem wodorowym (oznaczone jako **IV** na Rysunku 5). W Tabeli 2 zostały zestawione wartości energii oddziaływań homodimerów kwasów halogenowych(I).

Tabela 2. Energie oddziaływania [kcal/mol] homodimerów kwasów halogenowych(I)
 Table 2. The interaction energy [kcal/mol] of hypohalous acid homodimeric complexes

	HOF-HOF III	HOF-HOF IV	HOCl-HOCl III	HOCl-HOCl IV	HOBr-HOBr III	HOBr-HOBr IV
δHF	-0,83	-0,75	-1,29	-1,06	-1,31	-1,14
SAPT E_{int}	-5,07	-4,73	-4,88	-5,39	-5,63	-6,59
MP2 E_{int}	-4,38	-4,40	-4,68	-5,24	-4,71	-5,59
B3LYP E_{int}	-4,34	-3,94	-3,02	-3,95	-2,63	-3,98

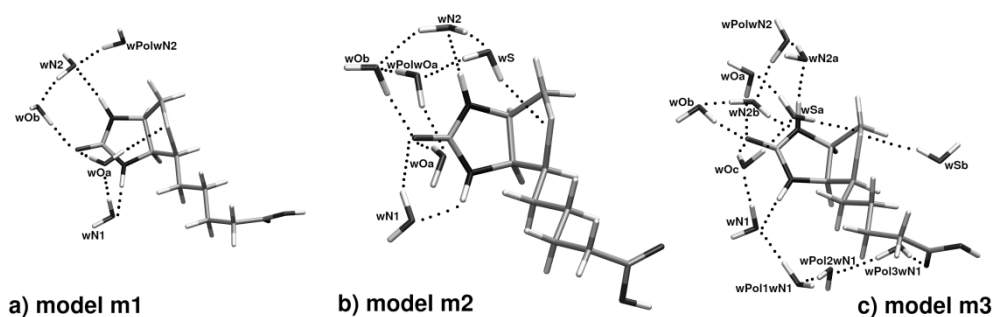
W krótkim podsumowaniu tego podrozdziału warto podkreślić, że analizując zmianę składowych energii oddziaływania za pomocą schematu SAPT, mogliśmy dokonać zróżnicowania natury oddziaływań porównywalnej mocy, oraz wytłumaczenia preferencji strukturalnych dla szerokiej klasy kompleksów: od słabo związanych dimerów cykloalkanów do wiązań wodorowych średniej mocy występujących w asocjatach kwasach halogenowych(I).

2. MODELE MIKROSOLWATACYJNE

Modele mikrosolvatacyjne pozwalają na teoretyczny opis oddziaływań molekuly z cząsteczkami rozpuszczalnika. W chemii obliczeniowej najogólniej modele rozpuszczalnikowe możemy podzielić na ciągłe (modelujące rozpuszczalnik jako medium dielektryczne – schemat PCM – lub przewodzące – schemat COSMO) i dyskretne [28]. Modele ciągłe są bardzo skuteczne w odtwarzaniu właściwości molekularnych wtedy, gdy głównym sposobem działania rozpuszczalnika jest polaryzacja cząsteczki substancji rozpuszczonej. Modele ciągłe dobrze nadają się też do analizy zmian struktury elektronowej pod wpływem rozpuszczalnika, gdyż nie pojawiają się orbitale rozpuszczalnika – łatwo więc porównać orbitale badanej cząsteczki w fazie gazowej i w roztworze. Natomiast modele dyskretne są konieczne tam, gdzie chcemy jawnie uwzględnić wiązania wodorowe (i analogiczne oddziaływania kierunkowe) między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Z uwagi na złożoność obliczeniową numerycznego uzgadniania rozkładu ładunków na powierzchni wnęki zawierającej cząsteczkę „rozpuszczoną”, modele ciągłe nie są pierwszym wyborem przy badaniu makromolekuł, np. białek. W takich przypadkach stosujemy dyskretny opis cząsteczek wody w ramach odpowiednio zaprojektowanego pola siłowego (np.

TIP3P, TIP4P). Dzięki temu jawnie obecne cząsteczki wody mogą penetrować wnętrza makromolekuły (białka), co w oczywisty sposób jest niemożliwe w modelu ciągłym, pozbawionym molekuł H_2O .

W przypadku badań oddziaływań biotyny z cząsteczkami rozpuszczalnika na poziomie klasycznego pola siłowego mechaniki molekularnej został zastosowany dyskretny model rozpuszczalnikowy - TIP3P [29]. Cząsteczka biotyny została umieszczona w komórce wypełnionej cząsteczkami wody i dla takiego modelu zostały wykonane symulacje metodą klasycznej dynamiki molekularnej [30]. Następnie, w oparciu o trajektorię z symulacji MD, zostały otrzymane modele (Rysunek 6) do dalszych badań kwantowo-chemicznych metodą SAPT. Na Rysunku 6 zostało pokazane, że cząsteczka biotyny jest otoczona 5, 6 i 12 cząsteczkami wody. Liczba cząsteczek wody wynika z wcześniejszych symulacji metodą klasycznej dynamiki molekularnej, gdyż modele mikrosolwacyjne powstały jako efekt dynamicznych właściwości badanego układu – w czasie symulacji cząsteczki wody zbliżały się i oddalały od cząsteczki biotyny, a zatem na Rysunku 6 widzimy, że w czasie trwania symulacji, w założonej granicznej odległości co najwyżej 3 Å od cząsteczki biotyny znajdowało się odpowiednio 5, 6 i 12 cząsteczek wody.



Rysunek 6. Modele mikrosolwacyjne – oddziaływania biotyny z cząsteczkami wody

Figure 6. Microsolvation models – biotin interactions with water molecules. Adapted from [30] with permission from Springer-Verlag

Optymalizację geometrii modeli mikrosolwacyjnych wykonano na poziomie DF-MP2/aug-cc-pVDZ. Dla tak przygotowanych modeli, wykonana została dekompozycja energii oddziaływania metodą SAPT. W Tabeli 3 zostały zestawione energie oddziaływań dla trzech omawianych modeli, przy czym z przyczyn technicznych dla największego modelu m3 nie było możliwe wykonanie obliczeń na poziomie SAPT2.

Tabela 3. Energia oddziaływania [kcal/mol] dla trzech modeli mikrosolvacyjnych biotyny otrzymanych na poziomie obliczeniowym DF-MP2, SAPT0 i SAPT2 w bazie funkcyjnej aug-cc-pVDZ. W dwóch ostatnich kolumnach zestawiono liczbę cząsteczek wody i liczbę cząsteczek wody tworzących wiązanie wodorowe z biotyną

Table 3. Interaction energies [kcal/mol] for three models of microsolvated biotin at DF-MP2, SAPT0 and SAPT2 levels with aug-cc-pVDZ basis set. The two last columns contain the total number of water molecules and the water molecules actually hydrogen-bonded to biotin respectively

Model	E(MP2)	E(SAPT0)	E(SAPT2)	N(H ₂ O)	N(contacts)
m1	-37.311	-45.733	-36.994	5	4
m2	-43.978	-53.652	-43.209	6	5
m3	-66.840	-82.601	---	12	9

Zgodnie z formalnym podobieństwem schematu SAPT2 do drugiego rzędu rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta MP2, energie oddziaływania wyznaczone na tych poziomach są bardzo podobne, mimo że obliczenia MP2 przebiegają w ramach metody supramolekularnej, a schemat SAPT jest czysto perturbacyjny. Natomiast schemat SAPT0, bardzo szybki w porównaniu z SAPT2, znacznie przeszacowuje siłę oddziaływania. Różnica między całkowitą liczbą cząsteczek wody a liczbą tych, które oddziałują z biotyną świadczy o tworzeniu się struktur wewnątrz otoczki mikrosolvacyjnej. Energie oddziaływania wydają się bardzo duże, ale należy pamiętać o tym, że są to istotnie energie oddziaływania – natomiast doświadczalnie mierzone energie czy entalpie hydratacji byłyby znacznie mniejsze, bo uwzględniałyby także koszt wytworzenia wnęki na cząsteczkę biotyny (i związanego z tym zrywania wiązań wodorowych wewnątrz ciekłej wody).

Tabela 4 przedstawia energie oddziaływania indywidualnych cząsteczek wody z biotyną. Otrzymane wartości odpowiadają klasycznym wiązaniom wodorowym średniej mocy, przy czym oddziaływanie (woda)-O-H...S-(biotyna) jest wyraźnie słabsze. Szczegółowy podział energii oddziaływania na składowe, przedstawiony w [30], pokazuje zróżnicowanie natury tych wiązań wodorowych. Przykładowo wiązanie O-H...S, w odróżnieniu od O-H...O, jest bardzo mało stabilne na poziomie nieskorelowanym (Hartree-Focka), a zyskuje mocno na wkładzie dyspersyjnym. Co dziwne, efekty indukcyjne (polaryzacyjne) też są słabsze dla O-H...S niż dla O-H...O.

Wyznaczenie energii oddziaływania dla poszczególnych par cząsteczek biotyna-woda (częściowo zamieszczonych w Tabeli 4) umożliwia, przy znajomości całkowitej energii oddziaływania biotyna-otoczka mikrosolvacyjna (Tabela 3), wyznaczenie wkładu wielociałowego (MB, Tabela 4). Okazuje się on ważny, bo stanowi 15 – 22% całkowitej energii oddziaływania, a jego wielkość jest porównywalna z wyznaczonymi energiami wiązań wodorowych. Można zatem stwierdzić, że wzajemna polaryzacja biotyny i jej otoczki mikrosolvacyjnej przynosi efekt równoważny utworzeniu dodatkowego wiązania wodorowego między biotyną a klastrem cząsteczek wody.

Tabela 4. Wybrane energie oddziaływania [kcal/mol] biotyny z cząsteczkami wody dla modeli mikrosolvacyjnych m1 i m2 na poziomie SAPT2/aug-cc-pVDZ. Człon wielociałowy MB zdefiniowano jako różnicę energii oddziaływania biotyna – klastery wody (z Tabeli 3) i sumy indywidualnych oddziaływań biotyna-cząsteczka wody. Cząsteczki wody są nazwane od atomu biotyny, z którym oddziałują

Table 4. Selected interaction energies [kcal/mol] of biotin with individual water molecules for the m1 and m2 microsolvation models at the SAPT2/aug-cc-pVDZ level. The many-body term MB is defined as the difference between corresponding interaction energy of the water cluster with biotin (from Table 3) and a sum of individual biotin-water pairwise interactions. The water molecules are labeled by the name of the biotin atom they interact with

Model	wN1	wN2	wOa	wOb	wS	MB
m1	-6.017	-6.219	-7.520	-7.703	---	-8.166
m2	-10.642	-5.172	-6.370	-7.580	-4.602	-6.562

UWAGI KOŃCOWE

Oddziaływania międzycząsteczkowe są istotnym elementem otaczającego nas świata. Na przykładach dimerów i trimerów pokazaliśmy, jak istotne jest ułożenie przestrzenne oddziałujących ze sobą molekuł, gdyż przekłada się ono na siłę i rodzaj oddziaływania. W swojej pracy badawczej wyszliśmy poza modele dimerów i trimerów – naszą uwagę skupiliśmy na układach wielociałowych – modelach mikrosolvacyjnych. W badaniach teoretycznych, gdzie ważny jest podział energii pomiędzy oddziałującymi ze sobą molekułami, metoda SAPT okazała się być bardzo użytecznym narzędziem chemii obliczeniowej. W oparciu o tę metodę możliwe było:

- zaproponowanie sposobu odróżnienia oddziaływań typu wiązania wodorowego od elektrostatycznych o zbliżonej energii na podstawie członów energetycznych;
- wykazanie, że słabe siły dyspersyjne dzięki swej powszechności mogą pełnić rolę strukturotwórczą porównywalną ze słabymi wiązaniami wodorowymi;
- wykazanie, że w dimerach kwasów halogenowych(I) zachodzi sytuacja równowagi między obecnością jednego – liniowego wiązania wodorowego, a sytuacją utworzenia dwóch – nieliniowych wiązań wodorowych i przez to słabszych mostków wodorowych, prowadzących do utworzenia cyklicznego dimeru – ta pierwsza sytuacja jest preferowana dla dimerów HOCl i HOBr;
- wykazanie, że w modelach mikrosolvacyjnych złożonych z biotyny otoczonej 5-6 cząsteczkami wody, 15-22% całkowitej energii oddziaływania wynika z efektu kooperatywności, co można porównać z utworzeniem dodatkowego wiązania wodorowego między otoczką wodną a biotyną. Ponadto wykazano różnice w międzycząsteczkowych wiązaniami wodorowych o podobnej mocy (z atomami tlenu lub siarki jako atomami akceptorowymi i z atomem azotu, który pełni podwójną rolę - donora protonu, bądź też jego akceptora).

PODZIĘKOWANIA

Artykuł ten jest pracą przeglądową, która stanowi podsumowanie kilku ostatnich lat naszej pracy badawczej nad zagadnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych. Praca ta byłaby niemożliwa bez wsparcia wielu instytucji. Autorzy pragną podziękować Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu (WCSS), Akademickiemu Centrum Komputerowemu CYFRONET AGH w Krakowie, Centrum Informatycznemu Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (TASK) w Gdańsku, Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu (PCSS) oraz Interdyscyplinarnemu Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego (ICM) w Warszawie za udostępnienie infrastruktury, czasu obliczeniowego i oprogramowania, a także wszelką pomoc w trakcie realizowanych projektów obliczeniowych. J.J.P. dziękuje Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego i Edukacji za otrzymane dofinansowanie w postaci grantu No. N N204 306137, a także Narodowemu Centrum Nauki (NCN) za przyznany grant nr UMO-2013/09/B/ST4/00279. To wsparcie przyczyniło się do sfinansowania części badań stanowiących fragment obecnego artykułu przeglądowego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Chałasiński, M. Szcześniak, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4227.
- [2] M.H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5155.
- [3] G. Chałasiński, M. Gutowski, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 943.
- [4] L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7118.
- [5] H. Wang, W. Wang, W.J. Jin, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5072.
- [6] M. Jabłoński, M. Palusiak, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 2322.
- [7] J. Lieffrig, O. Jeannin, T. Guizouarn, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 4248.
- [8] M. Jabłoński, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2010, **948**, 21.
- [9] M. Jabłoński, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, **998**, 39.
- [10] S.J. Grabowski, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 565.
- [11] B.G. de Oliveira, *PhysChemChemPhys*, 2013, **15**, 37.
- [12] H. Margenau, N.R. Kestner, Ed. D. Ter Haar, *Theory of Intermolecular Forces*. 2nd Edition, International Series of Monographs in Natural Philosophy, Pergamon, 1969.
- [13] M. Lehn, *Science*, 1993, **260**, 1762.
- [14] Z. Latajka, H. Ratajczak, J. Murto, W.J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.*, 1989, **194**, 45.
- [15] Z. Latajka, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 217.
- [16] J. Lundell, M. Räsänen, Z. Latajka, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1152.
- [17] Z. Latajka, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1991, **251**, 245.
- [18] B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1887.

- [19] B. Jeziorski, R. Moszyński, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szalewicz, H. L. Williams, w: *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC94*, ed. E. Clementi, STEF, Cagliari, 1993, Vol. B, p. 79.
- [20] M. Parker, L.A. Burns, R.M. Parrish, A.G. Ryno, C.D. Sherrill, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 094106.
- [21] J.J. Panek, A. Jezierska, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 650.
- [22] M. Biczysko, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **313**, 366.
- [23] M. Biczysko, Z. Latajka, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 3197.
- [24] J.J. Panek, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **640**, 147.
- [25] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. B*, 1988, **44**, 296.
- [26] A. Stein, C. W. Lehmann, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7684.
- [27] J.J. Panek, S. Berski, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **467**, 41.
- [28] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd. **2007**.
- [29] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926.
- [30] A. Jezierska, J.J. Panek, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 361.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 lipca 2020 r.

WIĄZANIA CHALKOGENOWE – POCZĄTKI ORAZ ZNACZENIE W UKŁADACH BIOLOGICZNYCH

CHALCOGEN BONDS – ORIGINS AND IMPORTANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS

Alicja Bucka, Przemysław Dopieralski*

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

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Synteza

1.1. Synteza organiczna

1.2. Synteza nieorganiczna

2. Projektowanie materiałów

2.1. Inżynieria kryształów

2.2. Wiązanie anionów za pomocą wiązań chalcogenowych

3. Kataliza

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Lic. Alicja Bucka - urodziła się 1 lipca 1998 roku w Wałbrzychu. Aktualnie mieszka we Wrocławiu, gdzie skończyła studia pierwszego stopnia na kierunku Chemia w Uniwersytecie Wrocławskim. Jej specjalizacją była chemia materiałów dla nowoczesnych technologii. Uwielbia podróżować oraz w wolnym czasie czytać thrillery psychologiczne. Gra w sekcji unihokeja w Uniwersytecie Wrocławskim.



<https://orcid.org/0000-0001-7279-8531>

Dr Przemysław Dopieralski - studia magisterskie ukończył w 2004 na specjalności informatyka chemiczna w Uniwersytecie Wrocławskim. W 2006 roku uzyskał grant HPC i spędził 3 miesiące w grupie profesora Dominika Marxa w Bochum pracując nad dynamiką kwantową Path Integrals. Swoją pracę doktorską - „Teoretyczne badania nad ruchem protonu w kwasach dikarboksylovych metodą dynamiki molekularnej ab initio” - zrealizował również w Uniwersytecie Wrocławskim pod okiem swojego wielkiego mistrza i mentora profesora Zdzisława Latajki i obronił ją w 2008 roku. Następnie odbył ponad czteroletni staż podoktorski w Uniwersytecie w Bochum (RUB) pracując razem z profesorem Dominikiem Marxem nad problemami mechanochemii. Obecnie od 2013 roku pracuje jako adiunkt w zespole Teoretycznego modelowania reakcji chemicznych w wydziale chemii Uniwersytetu Wrocławskiego Dr Dopieralski zajmuje się komputerowym modelowaniem reakcji chemicznych i specjalizując się w zaawansowanej dynamice molekularnej ab initio i Path Integrals.



<https://orcid.org/0000-0002-4309-6597>

ABSTRACT

The chalcogen bond is analogous to the halogen and hydrogen bond and it produces favorable interactions between 16th group of elements, that play a role in catalysis, medical chemistry, design of materials and biological processes. In the solid state, the chalcogen bond was used to build nano-sized structures and in solution is responsible mainly for intramolecular interactions, which stabilize the structures of intermediates and reagents. Recently, chalcogen bonds have been increasingly used in the recognition and transport of anions and in organic synthesis.

Keywords: chalcogen bond, intra and intermolecular Noncovalent Interactions, sigma hole

Słowa kluczowe: wiązanie chalkogenowe, niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe, „dziura” sigma

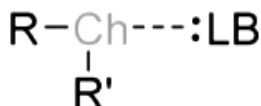
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DTT	– ditiotreitrol
HOMO-LUMO	– <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MeOH	– alkohol metylowy
NMR	– z ang. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> - spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
PhSNa	– <i>sodium thiophenolate</i> – tiofenolan sodu
THF	– tetrahydrofuran

WPROWADZENIE

Oddziaływania niekowalencyjne zostały po raz pierwszy wzięte pod uwagę przez van der Waalsa w 1873 r., pomagając przyjrzeć się równaniu stanu dla gazów rzeczywistych [1]. W porównaniu z wiązaniami kowalencyjnymi, wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe oddziaływania niekowalencyjne są raczej słabe oraz wykazują znacznie niższą energię i kierunkowość, czyli atomy związane kowalencyjnie preferują określone orientacje w przestrzeni względem siebie, w rezultacie czego, cząsteczki, w których atomy są związane kowalencyjnie, mają określone kształty. Jednak w wielu przypadkach oddziaływania te mogą odgrywać ważną rolę.

Oddziaływani pomiędzy pierwiastkami grupy 16-tej, takimi jak: tlen, siarka, selen, tellur są związane m.in. z katalizą, procesami biologicznymi, inżynierią kryształów, projektowaniem materiałów oraz z chemią medyczną. Tego typu oddziaływania, będące analogicznymi do wiązań wodorowych i halogenowych, w literaturze opisane są jako wiązania chalkogenowe [2]. Jednak różnice między wiązaniem chalkogenowym, a wodorowym są bardzo wyraźne. Na przykład wiązanie wodorowe jest ograniczone do jednego atomu (wodoru), natomiast w wiązaniu chalkogenowym istnieje kilka alternatyw. I tak gdy oddziaływującymi atomami są selen lub tellur, otrzymamy relatywnie silne wiązanie. Ta zdolność dopasowania cech oddziałującego atomu pozwala lepiej dostosować donor do odpowiedniej zasady Lewisa [3]. Wiązanie chalkogenowe jest rodzajem niekowalencyjnych oddziaływań, w których kowalencyjnie związany atom chalkogenu (O, S, Se lub Te) działa jak elektrofil w kierunku regionu nukleofilowego w tej samej lub innej cząsteczce. Ta reakcja jest wzmocniona przez obecność grupy odciągającej elektrony na atomie wodoru akceptora elektronów. Wiązanie chalkogenowe definiuje się jako interakcję między dodatnio spolaryzowanym atomem chalkogenu i zasadą Lewisa (schemat 1) [19].



Schemat 1. Schemat przedstawiający wiązanie chalkogenowe [19]

Scheme 1. Scheme represents the chalcogen bond [19]

Głównymi składowymi wiązania chalkogenowego są elektrostatyka, dyspersja oraz przeniesienie ładunku [4]. Źródłem przyciągania elektrostatycznego między donorem, a akceptorem wiązania, jest rozkład gęstości elektronowej wokół atomu chalkogenu. W tego typu oddziaływaniach obserwuje się obszar dodatniego potencjału elektrostatycznego, czyli tak zwaną dziurę elektronową, która odnosi się do

zewnątrznego miejsca z niedoborem elektronów zaangażowanego w wiązanie, szczególnie dobrze jest to widoczne gdy jeden z atomów jest silnie elektroujemny [5]. Zgodnie z rozważeniami siła wiązania chalkogenowego zwiększa się od lżejszych do cięższych atomów chalkogenów wraz ze wzrostem polaryzowalność i zmniejszeniem elektroujemności ($O < S < Se < Te$) oraz kąta interakcji między wiązaniem chalkogenowym, a zasadą Lewisa [6]. Ze względu na lokalizację dodatniego potencjału elektrostatycznego, który znajdują się naprzeciwko grupy R części atomu chalkogenu, fragment R-Ch, w którym Ch jest elektrofilowym atomem chalkogenu, wydłuża się i liniowo zbliża do D, czyli centrum donora. Kąt wiązania R-Ch...D wynosi blisko 180° . Wiązanie chalkogenowe jest silniejsze, im krótsza jest odległość pomiędzy Ch...D [7]. Donor wiązania chalkogenowego ma charakter. Przyłączone grupy na atomie chalkogenu zapobiegają rozpuszczalności związków organicznych w wodnym lub polarnym rozpuszczalniku [8]. Z powodu krótkich promieni van der Waalsa w atomie wodoru ($1.20 \text{ \AA}$) w porównaniu z atomem chalkogenu ($1.52, 1.80, 1.90$, i $2.06 \text{ \AA}$ odpowiednio dla O, S, Se i Te) [9] wiązania wodorowe są mniej wrażliwe na efekty steryczne, czyli oddziaływania, które wpływają na konformację i reaktywność jonów oraz cząsteczek, niż wiązania chalkogenowe, co powoduje różnicę we właściwościach chemicznych i fizycznych. Inną interesującą właściwością wiązań chalkogenowych jest ich zdolność dopasowywania się. Ich wytrzymałość i właściwości geometryczne można stosunkowo łatwo zmodyfikować dobierając odpowiednie podstawniki. Należy zauważyć, że wiązania chalkogenowe obejmują głównie chalkogeny dwuwartościowe, ale występują także z czterema lub sześcioma oddzielnymi wiązaniami kowalencyjnymi, co pozwala na tworzenie nowych rodzajów materiałów o unikalnych właściwościach.

Podobnie jak wiązania wodorowe, wiązania chalkogenowe są podzielone na kilka podstawowych typów: wiązanie chalkogenowe wspomagane ładunkiem ujemnym, wiązanie chalkogenowe wspomagane ładunkiem dodatnim, konwencjonalne wiązanie chalkogenowe i rezonansowe wiązanie chalkogenowe [10].

Ostatnio obok halogenów i chalkogenów, ze względu na zastosowanie nowoczesnych technik, takich jak NMR lub analiza dyfrakcji rentgenowskiej, zidentyfikowano jako zdolne do tworzenia dziury elektronowej elementy tetrelowe (grupa 14) [11], piktogeny (grupa 15) [12] oraz aerogeny (grupa 18) [13]. Analiza danych krystalograficznych wykazała zależność kierunkową niektórych interakcji dziury elektronowej [14]. Ze względu na trudność związaną z pomiarem słabych oddziaływań w roztworze pozostaje mała możliwość badań eksperymentalnych oddziaływań wiązań chalkogenowych [15]. Ponadto, zwiększenie informacji na temat charakteru tych interakcji jest dalej utrudnione przez analizę wielu konkurencyjnych wpływów i efektów rozpuszczalnika, które są trudne do przewidzenia i mogą zaburzyć przebieg eksperymentu [16].

Dzięki wspomnianym charakterystycznym cechą zastosowanie wiązania niekowalencyjnego stało się coraz bardziej popularne we współczesnej chemii, w której

wiązanie chalkogenowe zaczęto używać jako siłę napędową w kierunku pożądanej selektywności w syntezie. Na przykład reakcja PhSNa z syn lub anti hydroksy epoksydem w tetrahydrofuranie dała mieszaninę syn-syn syn-anty laktonów w stosunku 30:70, podczas gdy pozostałych dwóch możliwych izomerycznie laktonów (anty-syn oraz anty-anty) nie zaobserwowano. Krystaliczne struktury laktonów syn-syn ujawniły dwa atrakcyjne wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania (będące wiązaniem chalkogenowym) dwuwartościowej siarki z grupą wodorotlenową i karbonylową. Te stabilizujące niekowalencyjne wiązania $S\cdots O$ uznano za ważny element i czynnik stereochemiczny tej reakcji [17].

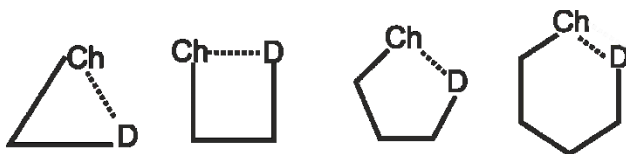
Wiązanie chalkogenowe można również stosować w katalizie, zapewniając dodatkową stabilizację produktów. Przykładem tego jest katalizator będący donorem wiązania chalkogenowego w asymetrycznym tworzeniu dihydropiranonu, który promuje asymetryczną annulację w szeregu nukleofilów, takich jak 1,3-diketony, β -ketoestry do (E, E)- α - β -nienasyconego bezwodnika z wytworzeniem estrów (po otwarciu pierścienia) lub dihydropirydyny o wysokiej wydajności i enancjoselektywności poprzez związek pośredni wspomagany wiązaniem chalkogenowym [18]. Oddziaływanie katalizatora z bezwodnikiem nienasyconym prowadzi do powstania związku pośredniego, w którym grupa karbonylowa przyjmuje konformację syn w odniesieniu do atomu izotiomocznika siarki z powodu stabilizującego wiązania chalkogenowego w utworzonym pięcioczłonowym pierścieniu [18]. Dodanie enolanu diketonu daje następny produkt pośredni, który można uzyskać przez przegrupowanie. Kolejny proces przenoszenia protonu daje enancjometrycznie wzbogacony dihydropiranon, który po otwarciu pierścienia za pomocą MeOH wytwarza produkt estrowy z wysokim nadmiarem enancjometrycznym.

Wiązanie chalkogenowe może odgrywać kluczową rolę nie tylko w syntezie i katalizie, ale także w projektowaniu materiałów. Na przykład wiązanie chalkogenowe $S\cdots S$ zostało użyte do konstrukcji supramolekularnych nanorurek, które potrafią przyjąć inne molekuly [19]. Średnica tak zbudowanych rurek wynosi w przybliżeniu 6 Å. Rozmiar kanału można kontrolować przez jednostki takie jak $-CH_2-$ i $-C\equiv C-$, jak również przez zastąpienie atomu siarki przez selen lub tellur. W związku z czym, te materiały można modyfikować i łączyć z różnymi związkami takimi jak chlorobenzen lub nitrobenzen [19].

Do niedawna większość zastosowań wiązania chalkogenowego opierało się na ciele stałym. Dopiero w ciągu ostatnich lat zainteresowanie wykorzystaniem tego wiązania w roztworze wzrosło. Ponieważ obecnie wiązanie chalkogene stało się interesującym tematem badawczym cały czas w literaturze pojawiają się nowe odkrycia ciekawych aspektów tego oddziaływania.

1. SYNTEZA

Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalcogenowe odgrywa znaczącą rolę w wielu przypadkach syntezy chemicznej, projektowaniu leków i enzymów [20]. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalcogenowe dzieli się na 1-3, 1-4, 1-5 i 1-6 z odpowiednim typem quasi-pierścienia obejmującego syntony $\text{Ch}\cdots\text{D}$ (schemat 2) [21].



Schemat 2. Quasi-pierścieniowe syntony w chalcogenach organicznych [22]

Scheme 2. Quasi-ring synthons in organochalcogens [22]

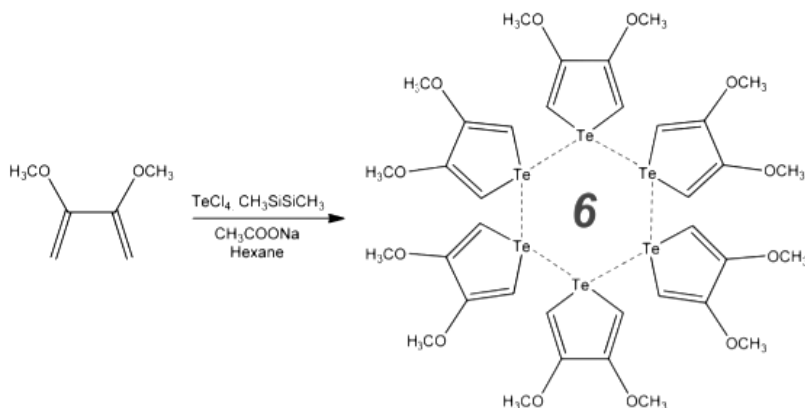
Zgodnie z oczekiwaniami w większości przypadków odległość $\text{Ch}\cdots\text{D}$ zmniejsza się z 1-3 do 1-6 pierścieni, równolegle ze wzrostem stabilności termodynamicznej odpowiedniego wiązania chalcogenowego. Ponadto energia steryczna cząsteczki, która odpowiada za jej geometrię przy minimum energii, jest wyrażana w postaci szeregu wkładów w tym mamy również wiązanie chalcogenowe [22]. Synteza chalcogenów organicznych i związków koordynacyjnych wspomagana wiązaniem chalcogenowym zostanie zademonstrowana na kilku przykładach, w których oddziaływania $\text{Ch}\cdots\text{D}$ odgrywają rolę jako siła napędowa lub selektywny synton w przebiegu reakcji.

1.1. SYNTEZA ORGANICZNA

Chalkogeny są kluczowymi jednostkami strukturalnymi w przewodzeniu polimerów, mikroelektronicznych siłowników, czujników chemicznych, urządzeń elektrochromowych, diod elektroluminescencyjnych, nieliniowej optyki, bioaktywnych farmakoforów, produktów naturalnych, a międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania chalcogenowe mogą mieć wpływ na syntezę.

Reakcja addycji-eliminacji z zamknięciem pierścienia 2,3-dimetoksy-buta-1,3-dienu z TeCl w obecności $\text{CH}_3\text{SiSiCH}_3$ i CH_3COONa produkuje 3,4-metoksytelluopen stabilizowany przez silne międzycząsteczkowe wiązania chalcogenowe (schemat 3) [23].

Za powstanie 6-członowego pierścienia wspomaganego wiązaniem $\text{Te} \cdots \text{Te}$ w 3,4-metoksytelluropenie odpowiada metaliczny charakter telluru, który można wykorzystać do stworzenia nowego organicznego materiału elektronicznego.



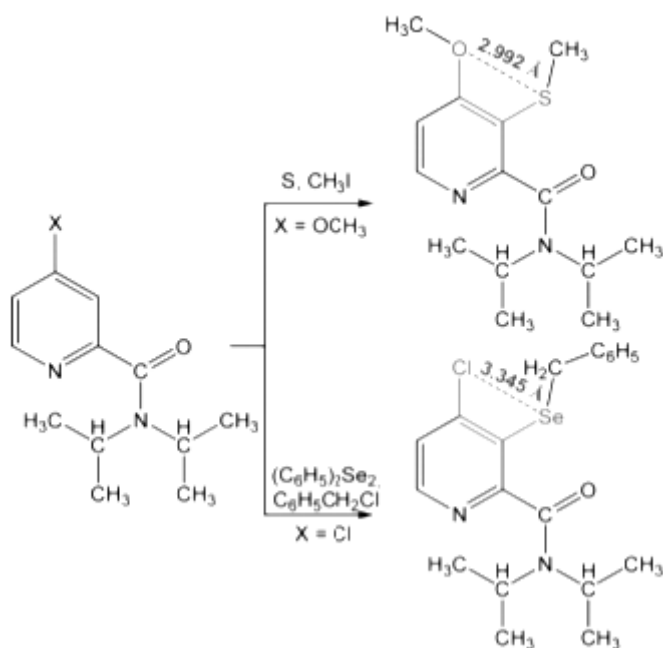
Schemat 3. Synteza 3,4-dimetoksytelluropenu i przykładowy sześcioczłonowy (6) pierścień powstały dzięki wiązaniom chalcogenowym $\text{Te} \cdots \text{Te}$ [23]

Scheme 3. Synthesis of 3,4-dimethoxytelluropene and six-membered (6) ring formed by $\text{Te} \cdots \text{Te}$ chalcogen bonds [23]

Inną ciekawostką, która opiera się na oddziaływaniu $1,5 \text{ N} \cdots \text{Se}$ zauważono w strukturze rentgenowskiej monokryształu bis{[2-(N,N-dimetyloamino)metylo]fenylo}tetraselenuku, który został otrzymany przez reakcję zachodzącą między N,N-dimetylobenzylloaminą, n-butylolem i selenem, a następnie utlenieniu w środowisku wodnym [24]. Utworzenie dwóch pięcioczłonowych cykli z pomocą wewnątrzcząsteczkowego wiązania chalcogenowego prowadzi do wytworzenia odpowiedniego związku tetraselenu.

Wiązanie chalcogenowe $1,4 \text{ N} \cdots \text{S}$ wpływa na aktywność biologiczną i konformację heterobiaryliów, a także może inicjować reakcję w kierunku produktu docelowego [25].

Inne $1,4-(\text{S} \cdots \text{O})$ i $1,4-(\text{Se} \cdots \text{Cl})$ wiązania chalcogenowe zostały znalezione w N,N-diizopropyl-4-metoksy-3-(metylotio)pikolinamidzie i 3-(benzyloselanyl)-4-chloro-N,N-diizopropylpikolinoamidzie (schemat 4) [26]. Tworzenie wiązania chalcogenowego wspomaga aktywację wiązania C-H w N,N-diizopropylpikolinamidzie z czterema podstawnikami, podczas gdy brak interakcji jest obserwowany pomiędzy siarką (lub selenem), a tlenem karbonylowym, gdy atom tlenu jest daleko od centrum siarki (lub selenu).



Schemat 4. Synteza chalcogenowych pochodnych 4-chloro i 4-metoksy-N,N-diizopropylpyridyno-2-karboksyamidu [26]

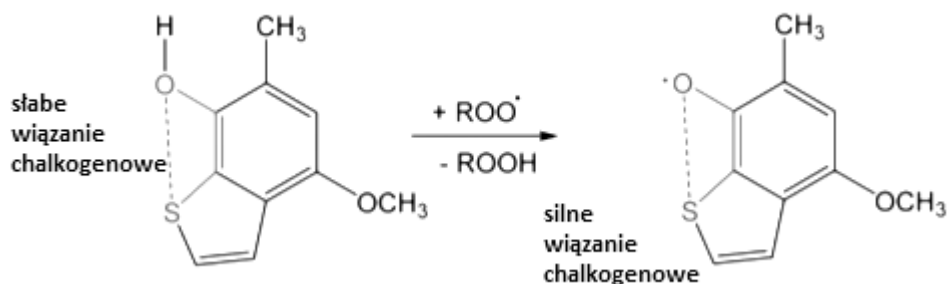
Scheme 4. Synthesis of chalcogen derivatives of 4-chloro and 4-methoxy-N, N-diisopropylpyridine-2-carboxamide [26]

Wspomagana wiązaniem chalcogenowym 1,3-dipolarna cykloaddycja N³,4-bis(4-bromofenilo)-1,2,3-tiadiazolidyno-3,5-diimina z N-(4-bromofenilo)cyjanamidem produkuje (E)-1,2-bis(4-bromo-fenilo)-1-(3-((4-bromofenyl)amino)-1,2,3-tiadiazol-5-yl) guanidynie, która zawiera synton 1,5-(S[⋯]N) o odległości równej 2.538 Å, co oznacza, że istnieje silne niekowalencyjne oddziaływanie między atomem N guanidyny, a akceptorowym atomem siarki pierścienia tiadiazolowego [27].

Wiązania chalcogenowe między atomami tlenu zaobserwowano w wielu związkach organicznych. Oprócz stabilizacji konkretnego produktu, wiązanie chalcogenowe może zwiększyć stabilność rodników organicznych. Zatem redukcja soli 1,2,3,5-ditiadiazolilu [NC-(CF₂)₄-CNSNS]SbF₆ z ferrocenem (FeCp₂) prowadzi do 1,2,3,5-ditiadiazolilowego rodnika NC-(CF₂)₄-CNSSN, który jest stabilizowany przez wielokrotne wiązanie chalcogenowe [28]. W rzeczywistości ten związek jest dimeryzowany w sposób trans-kwaśny z wewnątrz dimerycznymi wiązaniami chalcogenowymi S[⋯]N, a jednostki dimeryczne są również połączone przez oddziaływania S[⋯]N_{cyjano}, tworząc nieskończony łańcuch. Oba atomy

w ditiadiazolilowym pierścieniu zachowują się jak dwuśrodtkowy donor wiązania węglowego w stosunku do rodnika N $\cdot$ i atomu azotu grupy cyjanowej. Gdy temperatura wzrośnie z 305K do 335K to NC-(CF $_2$) $_4$ -CNSSN $\cdot$ wykazuje stabilność magnetyczną z towarzyszącą zmianą koloru z ciemnozielonego do ciemnobrązowego.

Inny przykład dotyczy rodników orto-chalkogenów podstawionych przez rodniki fenoksyłowe stabilizowane przez silne wiązanie chalkogenowe. Homolityczny rozpad wiązania i oderwanie atomu wodoru z grupy -OH 4-metoksy-6-metylobenzo[b]tiofen-7-olu przez rodnik nadtlenowy daje zabezpieczenie wiązania chalkogenowego rodnika 4-metoksy-6-metylobenzo[b]tio-fenoksylo-7 (schemat 5) [29].



Schemat 5. Stabilizacja rodnika 1,2,3,5-ditiadiazolilowego [29]

Scheme 5. Stabilization of the 1,2,3,5-dithiadiazolyl radical [29]

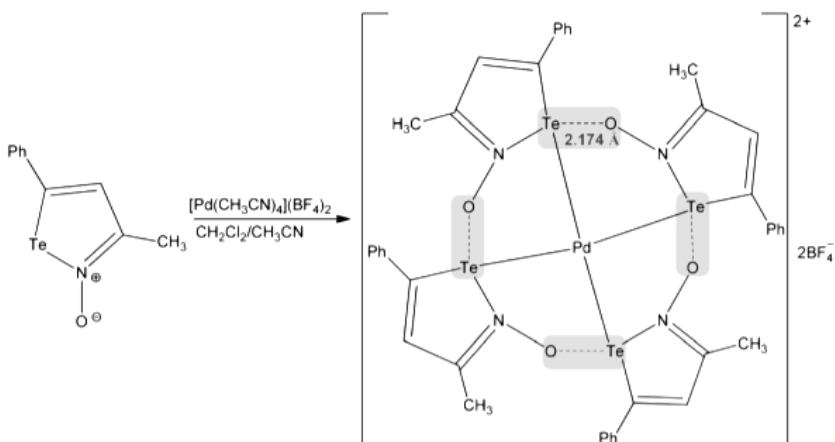
Z tego przykładu można wywnioskować, że właściwości przeciwutleniające rodników fenoksyłowych można kontrolować za pomocą wiązania chalkogenowego.

1.2. SYNTEZA NIEORGANICZNA

Wiązanie chalkogenowe analogicznie do wiązania halogenowego i wodorowego jest stosunkowo nowym rodzajem słabych oddziaływań niekowalencyjnych, które mogą być używane przez tektony, czyli cząsteczki, których interakcje są zdominowane przez określone siły przyciągania. Wykorzystują one je do kontrolowania drugorzędowej sfery koordynacyjnej jonów metali. Podobnie jak w przypadku innych oddziaływań niekowalencyjnych, wiązania chalkogenowe w związkach koordynacyjnych mogą być wewnątrzcząsteczkowe lub zewnątrzcząsteczkowe. W wewnątrzcząsteczkowych związkach koordynacyjnych związanych z chalkogenem jednostki koordynacyjne mogą pełnić funkcję donora i akceptora [30]. Zatem koordynacja metali może

zwiększyć elektrofilowość atomu chalcogenu liganda, który może działać jako donor wiązania chalcogenowego. Wiązanie chalcogenowe zawierające jednostki koordynacyjne może być również przez swoje ligandy akceptorem wiązania chalcogenu [30].

Wiązanie chalcogenowe może mieć udział w samoorganizacji różnych agregatów supramolekularnych, obejmujących cykliczne tetramery i heksamery, które mogą działać jako receptory np. dla tetrahydrofuranu i Pd^{2+} [31]. Na przykład autoasocjacja $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ z tetramerem N-tlenków izotelurazolu w mieszaninie $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetonitril}$ daje makrocykliczny kompleks Pd wspomagany ładunkiem ujemnym (schemat 6). W tym związku centrum metalu wykazuje kwadratową płaską geometrie koordynacyjną z odległością Pd-Te równą 2.5804 Å, podczas gdy wiązanie $\text{Te}\cdots\text{O}^-$ wynosi 2.174 Å, więc jest znaczenie krótsze niż suma promieni van der Waalsa oddziałujących atomów ($2.06 + 1.52 = 3.58$ Å). Zatem każde z tych silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań chalcogenowych wspomaganych ładunkiem ujemnym zamyka pięcioczłonowy metalocykl, czyli pochodną związku karbocyklicznego, w którym metal zastąpił co najmniej jedno centrum węglowe.



Schemat 6. Synteza makrocyklicznego kompleksu Pd z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami chalcogenowymi [31]

Scheme 6. Synthesis of the macrocyclic Pd complex with intramolecular chalcogen bonds [31]

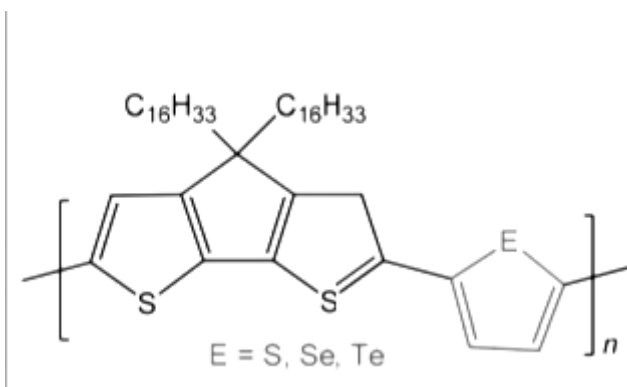
2. PROJEKTOWANIE MATERIAŁÓW

Materiały zawierające organochalkogeny lub związki koordynacyjne z wiązaniami chalcogenowymi były szeroko badane ze względu na ich wyjątkowe właściwości, takie jak przewodnictwo elektryczne i cieplne, tworzenie nanorurek,

zdolność wymiany jonowej czy zachowanie fotoelektrochemiczne. Wszystkie te właściwości zależą od charakteru elementów składowych, kierunkowości, a także od odpowiedniej wielkości pierścienia obejmującego synton $\text{Ch}\cdots\text{D}$ oraz jego płaskość. Należy zauważyć iż pierścienie zawierające $\text{Ch}\cdots\text{D}$ mogą również być zaangażowane w inne rodzaje niekowalencyjnych oddziaływań prowadzących do jakościowo lepszych materiałów [32]. Wiązanie chalkogenowe w materiałach organicznych i nieorganicznych zapewnia podstawowe zrozumienie zależności między strukturą, a właściwościami, ale również ma ogromny potencjał w wielu zastosowaniach technologicznych [19]. W związku z tym przejście na atom chalkogenu o większej podatności na polaryzację, jak na przykład selen lub tellur jest szczególnie ciekawe, ponieważ większy rozmiar atomu może wzmocnić oddziaływanie chalkogenowe w roztworze [33]. Wiele opisanych polimerów opiera się na tiofenie lub jego analogach z pierścieniem skondensowanym, podczas gdy polimer sprzężony z selenofenem może wykazywać lepszą wydajność w organicznych tranzystorach polowych, zachowując przy tym identyczny szkielet polimerowy [34].

Zmienność podstawnika i strony akceptującej wiązanie chalkogenowe w jednostce monomerycznej może również znacząco wpływać na właściwości transportu ładunku dla tych materiałów. Tak więc zastosowanie seleno-fenowych przekładek w polimerze poli(2,7-karbozol-alt-diselenienylobenzotiadiazolu) doprowadziło do zwiększenia krystaliczności i wyższej sprawności energetycznej w porównaniu z analogicznym urządzeniem tio-fenowym dzięki wiązaniu chalkogenowemu $\text{Se}\cdots\text{Se}$ [35]. W polimerach przewodzących, obecność telluru prowadzi do mniejszej odległości pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO, przesuniętej ku czerwieni absorpcji optycznej oraz większej polaryzowalności i przenikalności elektrycznej.

Odmiana monomerów (tiofenu, selenofenu i tellurofenu) w polimerze cyklopentaditiofenu (schemat 7) zapewnia absorpcję przesuniętą ku czerwieni ze zwężeniem pasma wzbronionego. Jednocześnie polimer ma tendencję do łączenia się mniejszych cząstek w większe w roztworze dzięki silnemu wiązaniu chalkogenowemu $\text{Te}\cdots\text{Te}$. Intensywność piku absorpcji zależy od siły oddziaływań chalkogen-chalkogen. Polimer z monomerem tellurenu wykazuje najbardziej intensywną absorpcję wzbudzaną agregacją [36].



Schemat 7. Polimer cyklopentaditifenu [36]

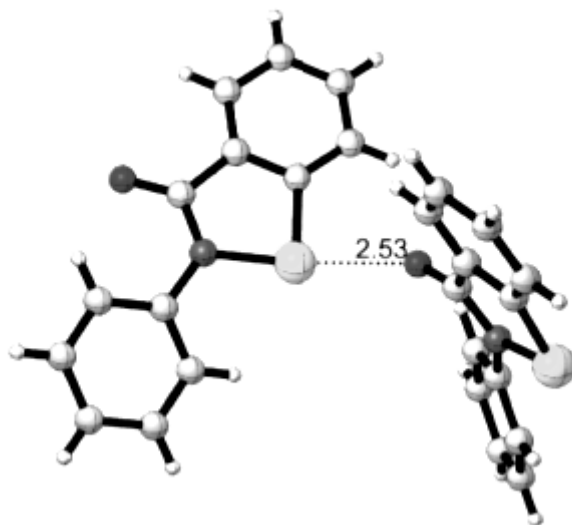
Scheme 7. Cyclopentadithiophene polymer [36]

Wiązanie chalcogenowe może sterować układem cząsteczek w stanie stałym co jest kluczową informacją podczas projektowania materiałów o pożądanych właściwościach. Mimo, że wiązanie halogenowe i wodorowe w projektowaniu nowych materiałów jest szeroko używane to wiązanie chalcogenowe wykorzystywane jest nadal w ograniczonym stopniu.

2.1. INŻYNIERIA KRYSTAŁÓW

Wiele przykładów wiązania chalcogenowego można znaleźć w strukturach krystalicznych nie tylko w budowie prostych cząsteczek organicznych, ale również postuluje się, że wiązania chalcogenowe występują w przyrodzie, ponieważ dwa niezbędne aminokwasy takie jak cysteina i metionina zawierają atom siarki.

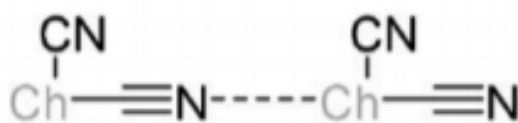
Często wiązanie chalcogenowe powstaje w wyniku zastosowania układu heterocyklicznego, który zapewnia wystarczającą polaryzację wbudowanego atomu chalcogenu. Jednym z najbardziej znanych przykładów takich cząsteczek jest Ebselen (schemat 8). W jego strukturze krystalicznej, można zaobserwować krótkie międzycząsteczkowe wiązania Se-O (2.522 Å i 2.533 Å dla różnych polimerów), co może mieć duży wpływ dla jego aktywności biologicznej [37].



Schemat 8. Struktura krystaliczna Ebselenu [38]

Scheme 8. Crystal structure of Ebselen [38]

Seleno- i tiocyjaniany również stanowią solidne, samokomplementujące się syntony, które korzystają z podstawnika cyjanowego silnie odciągającego elektrony. Ze względu na liniowość tego związku (schemat 9), zalecane jest tworzenie długich łańcuchów z krótkimi wiązaniami [39].



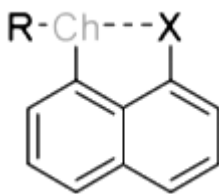
Schemat 9. Liniowe połączenie chalkogenodicyjanidów [39]

Scheme 9. Linear combination of chalcogenodicyanides [39]

Kiedy wiązania chalkogenowe są tworzone między dwoma różnymi rodzajami cząsteczek to bardzo ważną i najpowszechniejszą zasadą budowy związków supramolekularnych jest intramolekularne oddziaływanie między donorami wiązania chalkogenowego, a atomami azotu, będącymi zasadami Lewisa [40].

Naftaleny, które w swojej budowie mają podstawniki przy pierwszym oraz ósmym atomie węgla, przy czym drugim podstawnikiem jest często halogen, również posiadają wiązanie chalkogenowe (schemat 10). Poprzez niekowalencyjne

oddziaływanie, potencjalne odpychanie między dwoma podstawnikami jest obniżone, a cząsteczka jest stabilizowana [41].



Schemat 10. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalkogenowe 1-chalkogeno-8-halogeno-naftalenie [41]

Scheme 10. Intramolecular chalcogen bond in 1-chalcogen-8-halo-naphthalene [41]

Najbardziej obszernym badaniem dotyczącym wiązania chalkogenowego w ciele stałym jest badanie budowy nanostruktur wykonane przez Rolfa Gleitera [4,19]. Dzięki syntezie i krystalizacji szeregu cyklicznych chalkogenidów zawierających łączniki alkilowe lub poliacetylenowe można było wytworzyć różne nanostruktury rurowe. Jedną z głównych sił napędowych ich powstawania są krótkie wiązania chalkogen-chalkogen między makrocycłami. W ten sposób uzyskuje się porowate materiały, które są zdolne do łączenia organicznych cząsteczek.

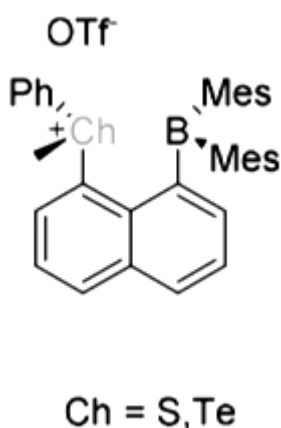
Tworzenie wiązań chalkogenowych nie tylko odgrywa kluczową rolę w zastosowaniach w nanoskali, ale pomaga określić właściwości ciał stałych.

2.2. WIĄZANIE ANIONÓW ZA POMOCĄ WIĄZAŃ CHALKOGENOWYCH

Aniony są to związki Lewisa bardziej o charakterze zasadowym niż obojętnym, więc ich kompleksy z donorami wiązania chalkogenowego będą silniejsze w roztworze. Podobnie jak w przypadku wiązania halogenowego, jednym z ważniejszych zastosowań wiązania chalkogenowego w roztworze jest rozpoznanie i wiązanie anionów.

Powszechnie wiadomo, że niekowalencyjne interakcje są odpowiedzialne za wskazywanie wielu organicznych, nieorganicznych i biologicznych ważnych cząsteczek. Aby wytworzyć sztuczny receptor selektywny względem określonego analitu, receptor powinien zawierać różnorodne syntony, zorganizowane tak, aby pasowały do wielkości i kształtu analitu. Podobnie jak w przypadku wiązania halogenowego [42], stosunkowo silne i kierunkowe wiązanie chalkogenowe można również stosować do selektywnego rozpoznawania, jednak dane dotyczące wiązania chalkogenu w roztworze są jeszcze mało poznane.

Pierwszy przykład zastosowania wiązania chalkogenowego do rozpoznawania anionów został opisany w 2010 roku przez Gabbai [43]. W przypadku dwukleszczowego 1,8-borowo-tellurono-naftalenu (schemat 11) można było zmierzyć stałą wiązania 750 M^{-1} do fluoru za pomocą spektroskopii UV w metanolu [43]. To wiązanie okazało się bardzo selektywne, ponieważ w widmie absorpcji nie było żadnych zmian podczas działania anionów na naftalen. Dodatkowo, poprzez analizę struktury krystalicznej kompleksu fluorkowego można było wykryć silne i kierunkowe wiązanie chalkogenowe. Chociaż analog sulfoniowy wykazywał podobne wiązanie chalkogenowe w monokryształach, to nie można było wykryć wiązania z fluorem za pomocą spektroskopii UV, co oznacza, że tylko silniejszy donor wiązania tworzy wystarczająco stabilne addukty w roztworze.



Schemat 11. Chalkogenowe receptory anionowe wiążące, Gabbai 2010 [43]

Scheme 11. Chalcogen binding receptors, Gabbai 2010 [43]

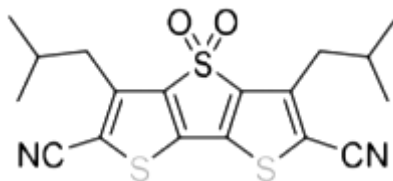
Kilka lat później Taylor opisał pierwszy przykład neutralnego donora wiązania chalkogenowego wiążącego aniony [44]. Stosując monokleszczową pochodną benzotelluradiazolu w THF można było otrzymać stałą asocjacji $1,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ dla NBu_4Cl , a nawet zmierzono stałą wiązania z obojętnym substratem chinuklidyną. Asocjacja pochodnej 2,1,3-benzotellurodizolu z chinuklidyną była dalej badana w szeregu różnych rozpuszczalników, co skutkowało jedynie niewielkimi odchyleniami stałych wiązania. Można było przez to założyć, że wiązanie chalkogenowe jest mniej podatne na działanie rozpuszczalnika niż wiązanie wodorowe. Następnie Taylor opracował również donory wiązania chalkogenowego na bazie tellurofenu, tym razem z wariantem dwukleszczowym (schemat 12) [45].



Schemat 12. Chalkogenowe receptory anionowe wiążące Taylora [45]

Scheme 12. Anionic binding chalcogen receptors by Taylor [45]

Grupa Matile'a wykorzystwała donory wiązań chalkogenowych na podstawie DTT (ditiotreitol) w kontekście transportu anionów (schemat 13) [46]. Aktywność tych kwasów Lewisa oceniano za pomocą HPTS (8-hydrokso-1,3,6-pyrenetrisulfonian). W ten sposób można wykazać bezpośrednią korelację między siłą wiązania anionów w roztworze, a przydatnością jako wydajnych transporterów anionów, zaznaczając, że DTT z dwoma grupami cyjanowymi jest najbardziej wydajny.



Schemat 13. Transportery anionów Matile'a [46]

Scheme 13. Matile's anion transporters [46]

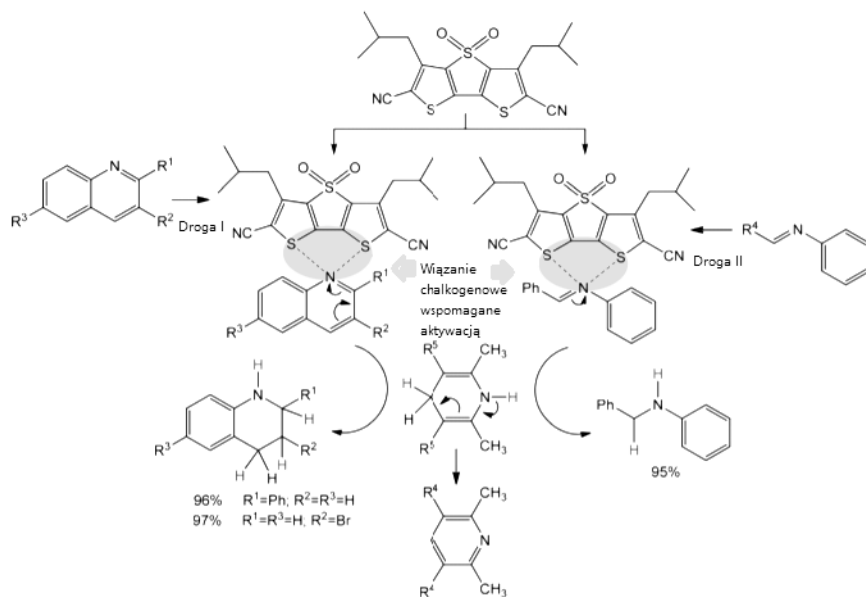
3. KATALIZA

Oddziaływania niekowalencyjne odgrywają ważną rolę w wielu cyklach katalitycznych, umożliwiając one m.in. dodatkową stabilizację poszczególnych produktów pośrednich, a tym samym zapewniając wysoką selektywność w przypadku katalizy asymetrycznej, czyli reakcji chemicznej stosowanej do wytwarzania związków optycznie aktywnych [47]. Stabilizacja półproduktu zależy od rodzaju niekowalencyjnych oddziaływań i warunków reakcji. Indywidualne interakcje są stosunkowo słabe, to ich zaplanowane działanie może stanowić bardzo dobre narzędzie do osiągnięcia dużej wydajności i kontrolowania selektywności.

Dobrze została poznana rola oddziaływań niekowalencyjnych, takich jak wiązania wodorowe i halogenowe w katalizie. Biorąc pod uwagę podobieństwa między tymi słabymi wiązaniami, a wiązaniem chalkogenowym, należy również rozpatrzyć wiązanie chalkogenowe jako ważne narzędzie w katalizie. Jego wyższa kierunkowość może pozwolić na osiągnięcie wyższej selektywności. Ciekawych

wyników katalitycznych można oczekiwać, gdy katalizę przeprowadza się w ośrodkach niepolarnych, kiedy hydrofobowy charakter wiązania chalkogenowego odgrywa znaczącą rolę [48].

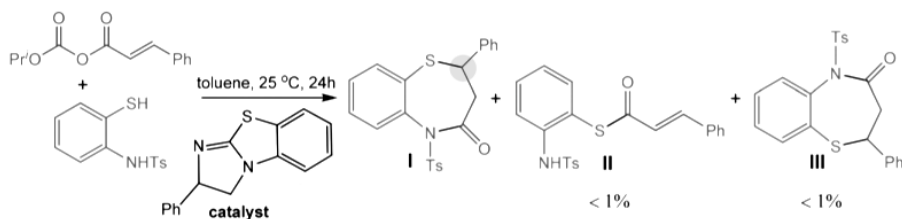
Wiązanie chalkogenowe przyspiesza też uwodornianie chinolonów i iminy, gdy ditieno[3,2-b;2',3'-d]tiofen lub jego diimidy są stosowane jako katalizatory donorowe wiązania chalkogenu (schemat 14) [48]. Dwa wiązania chalkogenowe specyficznym połączonym (jako „szczytce”) ułatwiają interakcje podłoże-katalizator. Zgodnie z mechanizmem, półprodukt jest stabilizowany wiązaniami chalkogenowymi prowadzącymi do pięcioczłonowego pierścienia, który inicjuje uwodornienie wiązania C=N w chinolinach i iminach.



Schemat 14. Uwodornienie chinolin (Droga I) i imin (Droga II) wspomagane wiązaniem chalkogenowym [48]

Scheme 14. Hydrogenation of quinolines (Route I) and imines (Route II) supported by chalcogen bonds [48]

Chiralny katalizator izotiomocznikowy, (R)- lub (S)-2-fenyl-2,3-dihydrobenzo [d]imidazo [2,1-b] tiazol jest skutecznie przekształcany w wiązanie chalkogenowe wzmocnione β -nienasyconym związkiem pośrednim acyloamoniowym poprzez jego reakcję z α,β -bezwodnikiem nienasyconym, który ulega dwóm atakom nukleofilowym przez 2-aminotifenole wytwarzające 1,5-benzotiazepiny (produkt I) i w znikomej ilości produkty uboczne (produkt II i III) (schemat 15).

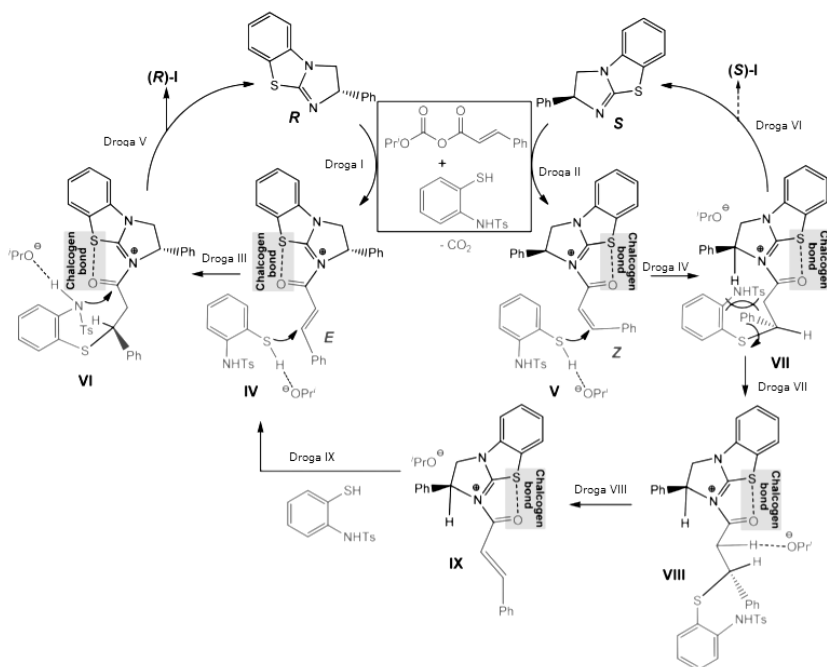


Schemat 15. Synteza 1,5-benzotiazepiny [49]

Scheme 15. Synthesis of 1,5-benzothiazepine [49]

Wiązanie chalkogenowe ma wpływ na stabilizację produktów w reakcji (R)- lub (S)-2-fenyl-2,3-dihydrobenzo [d]imidazo [2,1-b] tiazolu z mieszaniną E- lub Z-izomerów α,β -nienasyconych bezwodników i 2-aminotiofenoli przechodzących przez tworzenie acyloamoniowych półproduktów IV i V, stabilizowanych przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie chalkogenowe $S\cdots O$, z uwolnieniem PrO^- i CO_2 , gdzie pierwszy związek zachowuje się jak akceptor wiązania wodorowego w stosunku do ugrupowania S-H 2-aminotiofenolu (droga I i II) (Schemat 16). Następnie nukleofilowy atak atomu siarki 2-aminotiofenolu na atom węgla olefiny prowadzi do związków pośrednich VI i VII. Kolejnym krokiem jest cyklizacja z utworzeniem związku I (Schemat 15). Ze względu na niestabilną konformację, związek pośredni VII przekształca się w VIII, niosąc ze sobą bardziej stabilną konformację, a 2-aminotiofenol zostaje eliminowany, tworząc związek pośredni IX, który ponownie dostarcza R-1,5-benzotiazepine poprzez związki pośrednie IV i VI. We wszystkich proponowanych związkach pośrednich wiązanie chalkogenowe zwiększa elektrofilowy charakter olefinowego atomu węgla w kierunku nukleofilowego ataku atomu siarki 2-aminotiofenolu, przy czym enancjoselektywność tej reakcji jest kierowana przez różnicę szybkości cyklizacji między związkami pośrednim VI i VII.

Z powyższych przykładów można wywnioskować, że kierunkowość i wszechstronność wiązania chalkogenowego oferuje kilka możliwości tworzenia i stabilizacji różnych typów półproduktów w cyklach katalitycznych. Wspólne działanie wiązania chalkogenowego z innymi typami oddziaływań niekowalencyjnych może dodatkowo ułatwić pożądaną reakcję, podczas gdy określona orientacja może zwiększyć selektywność.



Schemat 16. Proponowany mechanizm syntezy 1,5-benzotiazepiny [49]

Scheme 16. Proposed mechanism of 1,5-benzothiazepine synthesis [49]

Z powyższych przykładów można wywnioskować, że kierunkowość i wszechstronność wiązania chalkogenowego oferuje kilka możliwości tworzenia i stabilizacji różnych typów półproduktów w cyklach katalitycznych. Wspólne działanie wiązania chalkogenowego z innymi typami oddziaływań niekowalencyjnych może dodatkowo ułatwić pożądaną reakcję, podczas gdy określona orientacja może zwiększyć selektywność.

UWAGI KOŃCOWE

Niekowalencyjna kwasowość Lewisa związków organoselenowych jest znana od końca lat 70. XX wieku, jednak nazwa wiązanie chalkogenowe funkcjonuje dopiero od ostatnich dwóch dekad. W porównaniu z dobrze znanym wiązaniem wodorowym i halogenowym, wiązanie chalkogenowe zostało zbadane w mniejszym stopniu. Właściwości wiązania chalkogenowego, takie jak kierunkowość, hydrofobowość i rozmiar atomu donora, można wykorzystać w syntezach podobnie jak wiązania halogenowe, jednak chalkogeny zapewniają większe możliwości. Między centrami siarki, selenu i telluru wiązania chalkogenowe sprzyjają tworzeniu się struktur przypominających nanorurki w stanie stałym [19]. Ponadto wiązanie chalkogenowe może kierować asymetrycznymi reakcjami organicznymi, stabilizować rodniki

organiczne i izomery termodynamiczne. W katalizie te wiązania mogą determinować kierunek reakcji [48]. Połączenie wiązania chalcogenowego z innym typem oddziaływań niekowalencyjnych jest wykorzystywane w chemii materiałów i inżynierii kryształów. Różne monokleszczowe, dwukleszczowe obojętne lub kationowe donory wiązań chalcogenowych są stosowane w rozpoznawaniu [45] i transporcie anionów [50], a także w syntezie organicznej.

Wiązanie chalcogenowe zostało zaobserwowane głównie w substancjach stałych, ale kilka badań wykazało jego rolę w roztworze, co ma duże znaczenie na zastosowanie tego wiązania w chemii analitycznej i medycynie. W roztworze wiązanie chalcogenowe uzupełnia wiązanie halogenowe, tworząc bardzo dobrą alternatywę dla wiązania wodorowego [51]. W układach biologicznych wiązania chalcogenowe są często wykorzystywane m.in. w projektowaniu sztucznych leków [52], głównie w interakcji $S \cdots O$. Dotychczas nie zostały wykorzystane wszystkie unikalne cechy wiązania chalcogenowego, przez co bardzo możliwe jest to, że wiązanie chalcogenowe może dać wiele innych możliwości i zastosowań.

PODZIĘKOWANIA

Niniejszą pracę dedykujemy Profesorowi Zdzisławowi Latajce, niedoścignionemu ideałowi człowieka i naukowca z okazji Jego urodzin.

Dziękujemy Profesorowi za te wszystkie lata poświęcone nam wszystkim, dziękujemy za wyrozumiałość, za cierpliwość, za rozbudzenie w nas ciekawości świata oraz za traktowanie nas niczym swoich dzieci. Dziękujemy bardzo.

(A.B.) Serdecznie dziękuję moim rodzicom oraz chłopakowi za wspieranie mnie podczas pisania pracy i zrozumienie w trudnych momentach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistoftoestand* (On the continuity of the gaseous and liquid state), Ph.D. Dissertation, University of Leiden, 1873.
- [2] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int J. Quantum Chem.*, **2008**, 108, 2770.
- [3] S. Benz, A.I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 5408; *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 5506.
- [4] C. Bleiholder, D.B. Werz, H. Koppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2666.
- [5] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 1033.
- [6] M. Iwaoaka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
- [7] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [8] A. Karshikoff, *Non-covalent Interactions in Proteins*, Imperial College Press, Singapore, 2006.
- [9] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.
- [10] W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 8132.
- [11] A. Bauza, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12317.
- [12] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, 107, 2286.

- [13] A. Bauza, A. Frontera, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 7340.
- [14] A. Bauza, D. Quinonero, P.M. Deya, A. Frontera, *CrystEngComm*, 2013, 15, 3137.
- [15] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8077.
- [16] I.K. Mati, C. Adam, S. L. Cockroft, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 3965.
- [17] F.V. Gonzalez, A. Jain, S. Rodriguez, J.A. Saez, C. Vicent, G. Peris, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 5888.
- [18] E.R.T. Robinson, C. Fallan, C. Simal, A.M.Z. Slawin, A.D. Smith, *Chem. Sci.*, **2013**, 4, 2193.
- [19] D.B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10638.
- [20] K.A. Mazzio, C.K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 44, 78.
- [21] T.Chivers, R.S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 1725.
- [22] B.R. Beno, K.S. Yeung, M.D. Bartberger, L.D. Pennington, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 44, 1725.
- [23] A. Patra, Y.H. Wijsboom, G.Leitus, M. Bendikov, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 1487.
- [24] E.M. Takaluoma, T.T. Takaluoma, R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, 641, 772.
- [25] D. Tilly, F. Chevallier, F. Mongin, *Synthesis*, **2016**, 48, 184.
- [26] J.S. Dhau, R. Dhir, A. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2406.
- [27] K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, **1976**, 723.
- [28] K.V. Shuvaev, A. Decken, F. Grein, T.S. M. Abedin, L.K. Thompson, *Dalton Trans.*, **2008**, 37, 4029.
- [29] S. Menochetti, R. Amorati, V.Meoni, L.Tofani, G.Caminati, C.Vigilianisi, *Org. Lett.*, **2016**, 18, 5464.
- [30] K.T. Mahmudow, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 354, 54.
- [31] P.C. Ho, P. Szydlowski, J. Sinclair, P.J.W. Elder, C. Gendy, L.M. Lee, J.F. Britten, D.R. Morim, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 14129.
- [32] E.I. Carrera, D.S. Seferos, *Macromolecules*, **2015**, 48, 297.
- [33] M. Al-Hashimi, Y. Han, J. Smith, H.S. Bazzi, S.E. Watkins, M. Heeney, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 1093.
- [34] J.S. Ha, K.H. Kim, D.H. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10364.
- [35] B. Kim, H.R. Yeom, M.H. Yun, J.Y. Kim, *Macromolecules*, **2012**, 45, 8658.
- [36] M. Planells, B.C. Schroeder, I. McCulloch, *Macromolecules*, **2014**, 47, 5889.
- [37] S.P. Thomas, K. Satheeshkumar, G. Mugesh, T.N.G. Row, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 6793.
- [38] L. Dupont, O. Dideberg, P. Jacquemin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1990**, 46, 484.
- [39] J. George, V.L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 3193.
- [40] N. Biot, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 5439.
- [41] S.M. Aucott, H.L. Milton, S.D. Robertson, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Heteroat. Chem.*, **2004**, 15, 530.
- [42] L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 7188.
- [43] H.Y. Zhao, F.P. Gabbai, *Nat. Chem*, **2010**, 2, 984.
- [44] G.E. Garrett, G.L. Gibson, R.N. Straus, D.S. Seferos, M.S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 4126.
- [45] G.E. Garrett, E.I. Carrera, D.S. Seferos, M.S. Taylor, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 9881.
- [46] S. Benz, M. Macchione, Q. Verolet, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9093.
- [47] S.R. Smith, J. Douglas, H. Prevet, P.Shapland, A.M.Z. Slawin, A.D. Smith, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 1626.

- [48] S. Benz, J. Lopez-Andarias, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, 56, 812.
- [49] Y. Fukata, K. Asano, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 5320.
- [50] S. Benz, M. Macchione, Q. Verolet, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9093.
- [51] G. Terraneo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 1439.
- [52] B.R. Beno, K.S. Yeung, M.D. Bartberger, L.D. Pennington, N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, 4383.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 września 2020 r.

INFORMACJE

MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowocześnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Selwa jest firmą założoną przez dobrze znanych Państwu ludzi, działających w branży sprzętu laboratoryjnego i aparatury naukowo-badawczej produkowanej przez światowych liderów.

Głównym celem firmy jest zapewnienie Państwu profesjonalnego doradztwa w zakresie doboru aparatury, optymalizacji konfiguracji i wykorzystania dokładnie zgodnie z Państwa potrzebami.

Nasze ponad 15-sto letnie doświadczenie w tej branży pozwala dopasować naszą ofertę dokładnie do Państwa potrzeb.

Świadczymy również jako jedna z niewielu firm na rynku, kompletne rozwiązania łącznie z wdrożeniem metod pod konkretne Państwa wymagania. Sprzęt przez nas sprzedany będzie, po skończeniu wdrożenia, gotowy do pracy bez konieczności wykonywania dodatkowych działań z Państwa strony i poświęcania Waszego cennego czasu.

Z naszymi partnerami zawarliśmy umowy na zasadach wyłączności i uprawniające nas do sprzedaży, serwisowania a przede wszystkim wsparcia technicznego i aplikacyjnego oferowanego sprzętu na terenie Polski.

Oferowana przez naszą firmę aparatura posiada certyfikaty zgodności CE, spełnia warunki GLP oraz GMP i jest wytwarzana przez producentów, którzy mają wdrożone systemy zarządzania jakością ISO 9000.

Gratulacje!

Pragniemy złożyć gratulacje Panu **Profesorowi dr. hab. inż. Teofilowi Jesionowskiemu** w związku z wyborem na stanowisko Rektora Politechniki Poznańskiej oraz Panu **Profesorowi dr. hab. inż. Jerzemu Lisowi** w związku z wyborem na stanowisko Rektora Akademii Górniczo-Hutniczej w kadencji 2020-2024.

Spieszymy także z powinszowaniami dla chemików we władzach uczelni. Zaszczytne funkcje objęli:

- **prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht** - prorektor ds. nauki Politechniki Łódzkiej
- **prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał** - prorektor ds. nauki Politechniki Krakowskiej
- **dr hab. inż. Barbara Gawdzik, prof. UJK** –prorektor do spraw kształcenia Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach
- **dr hab. prof. UJD Janusz Kapuśniak** - prorektor ds. nauki i współpracy z zagranicą Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie
- **prof. dr hab. Dorota Kołodyńska** - prorektor ds. studentów i jakości kształcenia Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej
- **prof. dr hab. Piotr Kuśtrowski** - prorektor ds. badań naukowych Uniwersytetu Jagiellońskiego
- **prof. dr hab. Jacek Lipok** - prorektor ds. nauki Uniwersytetu Opolskiego
- **prof. dr hab. inż. Sławomir Milewski** - prorektor ds. nauki Politechniki Gdańskiej
- **prof. dr hab. inż. Andrzej Ożyhar** - prorektor ds. nauki Politechniki Wrocławskiej
- **prof. dr hab. inż. Jacek Przepiórski** - prorektor ds. nauki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego
- **dr hab. Robert Zakrzewski, prof. UŁ** - prorektor ds. studentów i jakości kształcenia Uniwersytetu Łódzkiego
- **prof. dr hab. Eugeniusz Zych** - prorektor ds. badań naukowych Uniwersytetu Wrocławskiego

Nowo wybranym Rektorom i Prorektorom gratulujemy i życzymy licznych sukcesów w pracy, a także dalszego rozwoju zarządzanych przez Nich Uczelni.

Konferencja Rektorów Polskich Uczelni Technicznych

Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski, rektor Politechniki Poznańskiej, wybrany został na przewodniczącego Konferencji Rektorów Polskich Uczelni Technicznych (KRPUT) kadencji 2020-2024. Wiceprzewodniczącym KRPUT został prof. dr hab. inż. Jerzy Lis, rektor Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Serdecznie gratulujemy!



Prof. dr hab. Jacek Lipok został ponownie wybrany na Prorektora ds. nauki Uniwersytetu Opolskiego

Członek Prezydium Zarządu Głównego i opiekun Sekcji Studenckiej PTChem **prof. dr hab. Jacek Lipok** został ponownie wybrany na prorektora Uniwersytetu Opolskiego. Ogromnie się cieszymy i gratulujemy!



REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPISIE „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.

Dodatkowa 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 (redagowana na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje 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 ostateczny wybór 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 stronę 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 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 szcztotki) 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 szczytki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkował **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 przysyłać pocztą elektroniczną na adres: czasopisma@ptchem.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

Dagmara JACEWICZ, Rafał LATAJKA: Zeszyt dedykowany Profesorowi Zdzisławowi Latajce z okazji jubileuszu urodzin.....	581
Wiktor ZIERKIEWICZ, Mariusz MICHALCZYK: Wiązanie trielowe, tetrelowe, pnikogenowe, chalkogenowe, halogenowe, aerogenowe. Oddziaływania niekowalencyjne pierwiastków bloku p	587
Kacper RZEPIELA, Tomasz GAJDA, Aneta BUCZEK, Małgorzata A. BRODA, Teobald KUPKA: Benzen i metan jako wzorce przesunięcia chemicznego ^1H i ^{13}C NMR w obliczeniach teoretycznych.....	609
Jakub BRZESKI, Mariusz MAKOWSKI: Wpływ wiązań wodorowych na kwasowość związków chemicznych	629
Jarosław J. PANEK, Aneta JEZERSKA: Charakterystyka oddziaływań międzycząsteczkowych: od dimerów do modeli mikrosolwatacyjnych	645
Alicja BUCKA, Przemysław DOPIERAŁSKI: Wiązania chalkogenowe – początki oraz znaczenie w układach biologicznych	663
Informacje	687

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

Aleksandra PIENIĘŻNA, Aleksandra KOTYNIA: Kompleksy peptydów z jonami Cu^{2+} jako mimetyki dysmutazy ponadtlenkowej
Kamil WAWROWICZ, Aleksander BILEWICZ: Radiobiokoniugaty znakowane emiterami elektronów Augera w celowanej terapii radionuklidowej
Tetiana STARODUB, Volodymyr STARODUB: Sole anionorodnikowe TCNQ z kationami kompleksowymi metali przejściowych
Marta PAWLAK, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Zastosowanie związków kompleksowych platyny, palladu i kobaltu w medycynie – część I
Marta PAWLAK, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Zastosowanie związków kompleksowych rutenu, złota, wanadu, chromu, bizmutu, technetu w medycynie – część II