



Politechnika
Wroclawska

Autoreferat

Strukturalne i energetyczne aspekty
wybranych układów neutralnych i anionowych

dr inż. Rafał Wysokiński

Załącznik 3
Do wniosku o przeprowadzenie
postępowania habilitacyjnego

Wrocław, 2022

Spis treści

1	Imię i nazwisko	3
2	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4	Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)	4
4.1	Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2	Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego	5
4.3	Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	7
4.3.1	Wprowadzenie	7
4.3.2	Informacje dotyczące metodyki badań	8
4.3.3	Oddziaływania niekowalencyjne wybranych molekuł obojętnych	10
4.3.4	Oddziaływania niekowalencyjne wybranych w układach złożonych z różnych anionów	13
4.3.5	Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych w układach tych samych anionów	21
4.3.6	Najważniejsze osiągnięcia	34
5	Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.	36
6	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę	37
6.1	Osiągnięcia dydaktyczne i popularyzujące naukę	37
6.2	Informacja o osiągnięciach organizacyjnych	39

1 Imię i nazwisko

Rafał Piotr Wysokiński

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

2002 dyplom doktora nauk chemicznych

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,

praca doktorska pt.: „*Badania struktur i widm oscylacyjnych analogów cisplatyny metodami teorii funkcjonałów gęstości (DFT)*”.

Praca wyróżniona nagrodą Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

promotor: prof. dr hab. inż. Danuta Michalska-Fąk

1997 dyplom magistra inżyniera chemii

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,

praca magisterska pt.: „*Własności koordynacyjne kwasów aminodifosfonowych; Kompleksowanie jonów Zn(II), Mg(II), Ca(II)*”.

promotor: prof. dr hab. Ewa Matczak-Jon

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

10.2005 adiunkt naukowo-dydaktyczny

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej

02.2004 asystent naukowo-dydaktyczny

– Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii

09.2005 Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich,

01.2003 starszy referent ds. współpracy europejskiej

– Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut

01.2004 Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej,

- 02.2002 **asystent naukowo-dydaktyczny**
– Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii
09.2002 Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich

4 Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.)

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna oparta jest o cykl powiązanych tematycznie dziesięciu publikacji naukowych pod wspólnym tytułem

„Strukturalne i energetyczne aspekty wybranych układów neutralnych i anionowych”

















opublikowanych w następujących czasopismach o zasięgu międzynarodowym, indeksowanych w bazie Journal Citation Report (JCR):

- **Chemical Communications** (Royal Society of Chemistry) – [H9]
- **Physical Chemistry Chemical Physics** (Royal Society of Chemistry) – [H3, H6, H8]
- **ChemPhysChem** (Wiley) – [H4, H5, H7]
- **Journal of Physical Chemistry A** (American Chemical Society) - [H2]
- **Molecules** (MDPI) – [H1, H10]

Większość prac ma charakter wieloautorski, w siedmiu pracach jestem pierwszym autorem, w ośmiu autorem korespondencyjnym, a jedna praca jest monoautorska.

Prace powstały we współpracy między innymi z dr. hab. Wiktorem Zierkiewiczem, prof. PWr, prof. Stevem Scheinerem z Wydziału Chemii i Biochemii Uniwersytetu Stanowego Utah, USA, dr. Thierry Maris z Wydziału Chemii Uniwersytetu w Montrealu, Kanada. Oświadczenia współautorów prac zebrałem w odrębnych załącznikach.

4.2 Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

- [H1] **R. Wysokiński** , W. Zierkiewicz , M. Michalczyk, S. Scheiner , *Ability of Lewis Acids with Shallow σ -Holes to Engage in Chalcogen Bonds in Different Environments*, **Molecules**, (2021), 26(21), pp. 6394-6411, DOI: [10.3390/molecules26216394](https://doi.org/10.3390/molecules26216394)
CI*=2 IF**=4,412 MNiSW**=140
- [H2] S. Scheiner , **R. Wysokiński**, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz , *Pnicogen Bonds Pairing Anionic Lewis Acid with Neutral and Anionic Bases*, **Journal of Physical Chemistry A** (2020), 124 (24), pp. 4998-5006, DOI: [10.1021/acs.jpca.0c03881](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c03881)
CI=7 IF=2,781 MNiSW=100
- [H3] **R. Wysokiński** , M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner , *Anion-Anion and Anion-Neutral Triel Bonds*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (2021), 23 (8), pp. 4818-4828, DOI: [10.1039/d0cp06547a](https://doi.org/10.1039/d0cp06547a)
CI=3 IF=3,676 MNiSW=100
- [H4] W. Zierkiewicz , **R. Wysokiński** , M. Michalczyk, S. Scheiner , *On the Stability of Interactions between Pairs of Anions – Complexes of MCl_3^- ($M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) with Pyridine and CN^-* , **ChemPhysChem**, (2020) 21 (9), pp. 870-877, DOI: [10.1002/cphc.202000098](https://doi.org/10.1002/cphc.202000098)
CI=7 IF=3,102 MNiSW=100
- [H5] **R. Wysokiński** , W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner , *Anion \cdots Anion Attraction in Complexes of MCl_3^- ($M=Zn, Cd, Hg$) with CN^-* , **ChemPhysChem**, (2020) 21 (11), pp. 1119-1125, DOI: [10.1002/cphc.202000206](https://doi.org/10.1002/cphc.202000206)
CI=9 IF=3,102 MNiSW=100
- [H6] **R. Wysokiński** , *Anion \cdots Anion Interaction within $Ch(CH_3)X_4^-$ ($Ch = S, Se, Te; X=Cl, Br, I$) Dimers Stabilized by Chalcogen Bonds*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (2022) 24, pp. 12860-12869, DOI: [10.1039/D2CP00271J](https://doi.org/10.1039/D2CP00271J)
CI=0 IF=3,676 MNiSW=100
- [H7] **R. Wysokiński** , W. Zierkiewicz , M. Michalczyk, S. Scheiner , *Crystallographic and Theoretical Evidences of Anion \cdots Anion Interaction*, **ChemPhysChem** (2021), 22 (9), pp. 818-821, DOI: [10.1002/cphc.202100132](https://doi.org/10.1002/cphc.202100132)
CI=8 IF=3,102 MNiSW=100

- [H8] **R. Wysokiński** ✉, W. Zierkiewicz ✉, M. Michalczyk, S. Scheiner ✉, *Anion ... Anion (MX₃⁻)₂ Dimers (M = Zn, Cd, Hg; X = Cl, Br, I) in Different Environments*, **Physical Chemistry Chemical Physics** (2021), 23 (25), pp. 13853-13861,
DOI: [10.1039/d1cp01502h](https://doi.org/10.1039/d1cp01502h)
CI=3 IF=3,676 MNiSW=100
- [H9] W. Zierkiewicz ✉, M. Michalczyk ✉, T. Maris, **R. Wysokiński**, S. Scheiner ✉, *Experimental and Theoretical Evidence of Attractive Interactions between Dianions: [PdCl₄]²⁻ ... [PdCl₄]²⁻*, **Chemical Communications** (2021), 57 (98), pp. 13305-13308,
DOI: [10.1039/d1cc05640a](https://doi.org/10.1039/d1cc05640a)
CI=0 IF=6,222 MNiSW=200
- [H10] **R. Wysokiński** ✉, W. Zierkiewicz ✉, M. Michalczyk ✉, T. Maris, S. Scheiner, *The Role of Hydrogen Bonds in Interactions between [PdCl₄]²⁻ in Crystal*, **Molecules**, (2022) 27 (7) 2144,
DOI: [10.3390/molecules27072144](https://doi.org/10.3390/molecules27072144)
CI=0 IF=4,412 MNiSW=140

* na podstawie informacji z Bazy DONA - Bibliografia dorobku Politechniki Wrocławskiej (stan bazy na dzień 07.07.2022r.). Wykluczono te prace cytujące, w których pojawia się chociaż jeden z autorów pracy cytowanej (załącznik 9).

** na podstawie informacji z Bazy DONA - Bibliografia dorobku Politechniki Wrocławskiej (na dzień 05.07.2022r, załącznik 8)

4.3 Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Informacje wstępne

W niniejszym streszczeniu dokonałem podziału omawianych układów ze względu na rodzaj anionu, dla którego analizowałem oddziaływania. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono zwięzłą charakterystykę wyników badań.

4.3.1 Wprowadzenie

Najwcześniej historycznie opisanym i z oczywistych powodów najintensywniej badanym oddziaływaniem niekowalencyjnym jest wiązanie wodorowe [1–10]. Jednakże, już w XIX wieku ukazały się prace, dokumentujące istnienie bliskiego kontaktu pomiędzy bogatymi w elektrony atomami jodu i azotu, które w świetle ówczesnej wiedzy były zaskakujące [11, 12]. Nowe światło na tego typu połączenia rzuciły prace T. Birinck'a i wsp. [13, 14] pokazujące, że związane kowalencyjnie atomy halogenów cechuje obszar dodatniego potencjału elektrostatycznego, występujący na przedłużeniu tego wiązania. Ta obserwacja, wiążąca oddziaływania donorowo-akceptorowe z anizotropią rozkładu gęstości elektronowej wokół molekuł, doprowadziła w konsekwencji do utrwalenia w literaturze pojęć dziury σ [15] i dziury π [16]. Obecność obszarów o obniżonej gęstości elektronowej, wrażliwych na atak nukleofilowy, pozwala zaklasyfikować rolę molekuly jako kwasu Lewisa. Kolejnym istotnym zagadnieniem było zdefiniowanie wielkości deficytu elektronowego w obszarach dziur σ i π . Zwyczajowo, w literaturze określa się moc („głębokość”) dziury wartościami maksimum ($V_{s,max}$) [17, 18] molekularnego potencjału elektrostatycznego (MEP) obliczonego na izopowierzchni o gęstości elektronowej równej 0,001 elektron/Bohr³ [19]. Lokalnemu zmniejszeniu gęstości elektronowej towarzyszy zwykle potencjał elektrostatyczny o wartości $V_{s,max} > 0$. Jednak nie zawsze obniżenie gęstości jest wystarczające, aby odpowiadało ono dodatniemu znakowi maksimum na powierzchni MEP; wtedy obszar dziury ma potencjał po prostu mniej ujemny w porównaniu z innymi obszarami cząsteczki, a maksimum na powierzchni potencjału, $V_{s,max}$ wciąż ma wartość mniejszą od zera. Nasuwa się wówczas naturalne pytanie czy pomimo tego ujemnego potencjału, dziura danego typu może być zdolna do zaangażowania się w stabilne oddziaływanie ze zbliżającą się zasadą Lewisa? Jeżeli odpowiedź jest twierdząca, to jakie czynniki powodują stabilność takiego układu: wewnętrzne wynikające z właściwości samych monomerów czy zewnętrzne, np. obecność polarnego medium, w którym układ jest zanurzony? Czy wartości ekstremów stanowią dostateczny parametr predykcyjny do określenia właściwości akceptorowych danej cząsteczki? Wiadomo, że wiązania akceptorowo-donorowe tworzą pierwiastki bloku p układu okresowego. W zależności od tego do której grupy układu okresowego należy akceptor gęstości

elektronowej (kwas Lewisa) w literaturze przedmiotu takie oddziaływania określa się mianem wiązania: trielowego [20–22] (grupa 13), tetrelowego [23–25] (grupa 14), pnikogenowego [26, 27] (grupa 15), chalkogenowego [28, 29] (grupa 16), halogenowego [30, 31] (grupa 17) lub aerogenowego [32] (grupa 18). Aktualnie oprócz wiązania wodorowego (HB) [33], również wiązanie halogenowe [34] i chalkogenowe [35], zostały zdefiniowane przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Ostatnio oddziaływania tego typu opisano również dla pierwiastków bloku s i d układu okresowego. Wiązania niekowalencyjne są przedmiotem dużego zainteresowania naukowego, a ich opis w oparciu o koncepcje dziur σ i π stał się powszechny. W przeważającej mierze badania dotyczą oddziaływań pomiędzy molekułami obojętnymi, w których kwas Lewisa charakteryzowany jest dodatnią wartością $V_{s,max}$. Opisane w literaturze oddziaływania, w których potencjały dziury σ lub π akceptora gęstości elektronowej mają ten sam znak co donora określane są mianem oddziaływań antyelektrostatycznych [36–44] lub przeciwiintuicyjnych [43]. W ciągu ostatnich lat pojawiły się prace opisujące oddziaływania jonów o jednakowym znaku, w układach stabilizowanych najczęściej jednak za pomocą wiązań wodorowych [44–51] określanymi czasem również jako "antyelektrostatyczne". W rzeczywistości układy te w fazie gazowej są metastabilne w znaczeniu, że każdy z nich ma wyższą energię niż izolowane podjednostki, a ich dysocjacja jest ograniczona przez zazwyczaj niewielką barierę energetyczną [52–58]. Jednak po zanurzeniu w rozpuszczalniku, sytuacja może się zmienić i kompleks staje się bardziej stabilny niż separowane podjednostki; [59–63] podobny efekt obserwuje się w obecności odpowiednich przeciwjonów [64]. Obserwacje te nie ograniczają się tylko do wiązań wodorowych. Podobne właściwości wykazano również dla wiązania halogenowego [41, 65–68].

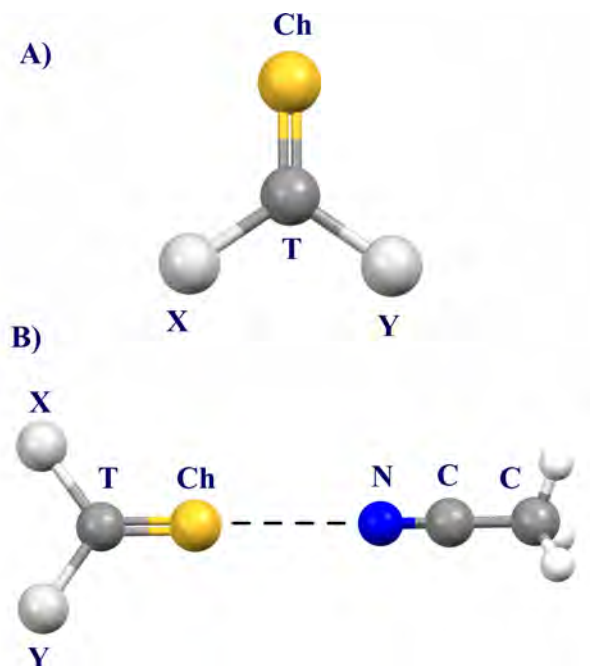
4.3.2 Informacje dotyczące metodyki badań

Informacje dotyczące metodyki zastosowanej w poszczególnych badaniach są szczegółowo omówione w każdej z opublikowanych prac. Dla wygody czytelnika przytaczam poniżej informacje dotyczące zastosowanych metod oraz procedur a także użytych w opracowaniu pojęć i sformułowań. Badania opublikowane w pracach stanowiących cykl habilitacyjny zostały zrealizowane w przybliżeniu statycznym z zastosowaniem obliczeniowych metod chemii kwantowej. Optymalizację struktur geometrycznych, obliczenia parametrów energetycznych, topologiczną analizę gęstości elektronowej, w przestrzeni rzeczywistej oraz topografię rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego i analizę orbitali molekularnych w schemacie NBO (ang. *Natural Bond Orbitals*) wykonano metodą MP2 i metodą sprzężonych klasterów ze wzbudzeniami potrójnymi w wariacie nieiteracyjnym CCSD(T) oraz funkcjonalami DFT: M06-2X oraz BLYP i PBE0 z poprawką na oddziaływania dyspersyjne zgodnie ze schematem Grimme'a z bazami

aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVQZ, Def2-TZVPP, Def2-TZVP. Efekty relatywistyczne uwzględniono za pomocą przybliżenia ZORA (ang. *Zeroth Order Regular Approximation*) lub efektywnego pseudopotencjału rdzenia z odpowiednią bazą funkcyjną. Wpływ rozpuszczalnika uwzględniono stosując model samouzgodnionego pola reakcji (SCRF, ang. *Self-Consistent Reaction Field*) z metodą polaryzowalnego ośrodka ciągłego (PCM, ang. *Polarizable Continuum Model*). Obliczone wartości energii oddziaływania (E_{int}) oraz energii wiązania (E_{bin}) obliczono jako różnicę pomiędzy całkowitą energią elektronową kompleksu oraz energiami monomerów w geometrii jaką przyjmują w kompleksie (E_{int}) oraz różnicą pomiędzy energią kompleksu a energiami izolowanych podjednostek (E_{bin}). Wartości energii zostały podane z uwzględnieniem korekcji błędu superpozycji bazy (BSSE, ang. *Basis Set Superposition Error*) obliczoną zgodnie z procedurą Boysa-Bernardiego [69]. W przypadku wartości obliczonych dla rozpuszczalników uwzględniono poprawkę wynikającą z błędu superpozycji bazy obliczoną w próżni dla geometrii kompleksu w odpowiednim rozpuszczalniku. Energia deformacji (E_{def}) jest rozumiana jako różnica energetyczna (całkowitych energii elektronowych) podjednostek izolowanych oraz w geometrii kompleksu. Wartości potencjału na powierzchni molekularnego potencjału elektrostatycznego (kcal/mol) obliczono jako energie oddziaływania pomiędzy elementarnym dodatnim ładunkiem punktowym a molekularnym potencjałem elektrostatycznym cząsteczki. W pracach prezentowanych w ramach cyklu wykorzystano dwa schematy dekompozycji energii oddziaływania: ADF-EDA [70] oraz protokół LMOEDA [71] zaimplementowany w pakiecie programów Gamess-US. W schemacie ADF-EDA całkowita energia oddziaływania stanowi sumę członów: elektrostatycznego, odpychania Pauliego, oddziaływań orbitalnych oraz dyspersyjnego. Człon elektrostatyczny może być zdefiniowany jako oddziaływanie pomiędzy gęstościami ładunków statycznych każdego monomeru w supermolekule. Termin ten obejmuje przyciągające oddziaływania Coulomba pomiędzy jądrami jednego monomeru a elektronami drugiego monomeru, odpychające oddziaływania Coulomba między jądrami każdego monomeru oraz pomiędzy elektronami każdego monomeru. Całkowite oddziaływanie elektrostatyczne może mieć charakter przyciągający lub odpychający. Termin energia Pauliego zawiera składowe wymiany i odpychania, które mają charakter odpowiednio stabilizujący i destabilizujący (w metodzie LMOEDA te dwa efekty są rozdzielone). Suma obu członów (energia Pauliego) ma charakter odpychający. Polaryzacja jest efektem stabilizującym, spowodowanym relaksacją funkcji falowej supramolekuły (zawsze o charakterze przyciągającym). W schemacie Morokumy-Zieglera (EDA-ADF) odpowiada jej człon określany jako oddziaływanie orbitali. Człon dyspersyjny związany z korelacją elektronową ma charakter przyciągający.

4.3.3 Oddziaływania niekowalencyjne wybranych molekuł obojętnych

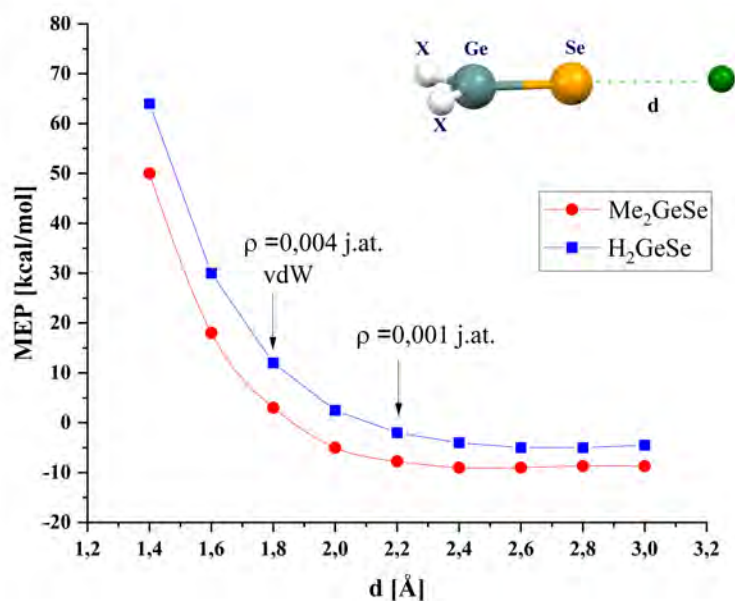
W pracy H1 badałem obojętne kwasy Lewisa o ogólnym wzorze ChTXY gdzie T oznacza atom węglowca (C, Si, Ge); Ch oznacza atom tlenowca (S, Se) a X i Y to podstawniki: Cl, Br, I, H, CH₃ (Rysunek 1). W przypadku każdego układu analizowałem zdolności akceptorowe atomu chalkogenu (tlenowca) względem obojętnych zasad Lewisa: kwasu cyjanowodorowego (HCN) i jego metylowej pochodnej (NCCH₃).



Rysunek 1: Struktura kwasów Lewisa ChTXY (T=C, Si, Ge; Ch=S, Se; X, Y=Cl, Br, I, H, CH₃) (A) oraz ich kompleksów z NCCH₃ (reprezentatywna dla wszystkich dimerów z NCCH₃ i HCN) (B).

Ponadto zbadałem właściwości kompleksów izolowanych oraz z uwzględnieniem ciągłego modelu rozpuszczalników o różnej wartości stałej dielektrycznej: aceton ($\epsilon=20,5$) oraz woda ($\epsilon=78,4$). W ten sposób otrzymałem dwie grupy kwasów Lewisa w zależności od znaku $V_{s,max}$. Bez względu na rodzaj podstawnika X i Y, dziury σ generowane na atomie S lub Se we wszystkich układach o ogólnym wzorze ChTXY (T=C), wykazywały dodatni potencjał ($V_{s,max} > 0$), którego wartość w maksimum podlegała niewielkim zmianom w zależności od użytego rozpuszczalnika. Druga grupa kwasów ChTXY (T=Si, Ge) charakteryzowała się ujemnymi wartościami $V_{s,max}$. Odnotowałem wyraźny wzrost ujemnych wartości tych maksimów w acetonie względem próżni. Natomiast zmiana acetonu na wodę powodowała już tylko niewielkie zmiany. W każdym przypadku pogłębiała się jednak ujemna wartość $V_{s,max}$. Zatem to, że cząsteczki ChTXY (T = C) mogą wykazywać podatność do tworzenia wiązania chalkogenowego wydaje się być uzasadnione, ponieważ w odpowiednim miejscu, na przedłużeniu wiązania C=Ch, znajduje się

dotatnio naładowana dziura σ (dodatnia lub ujemna dziura rozumiana jako obszar charakteryzowany przez odpowiednio przez $V_{s,max} > 0$ i $V_{s,max} < 0$). Mniej oczywistym jest fakt, że niektóre z pozostałych przebadanych układów (ChTXY, T=Si, Ge, $V_{s,max} < 0$), mogą zaangażować się w oddziaływanie z nukleofilem, pomimo ujemnego potencjału dziury σ . Dla pierwszej grupy kwasów Lewisa ($V_{s,max} > 0$) wszystkie obliczone energie oddziaływania dimerów miały wartości mniejsze od zera. Obecność polarnego rozpuszczalnika zmniejszała stabilność układów, przy czym ponownie największą zmianę zaobserwowałem przy przejściu z próżni do acetonu. Podział energii oddziaływania wykazał, że głównymi czynnikami warunkującymi stabilność badanych dimerów są: człon elektrostatyczny oraz człon dyspersyjny. Udział składowej polaryzacyjnej nie przekraczał 19%. Obliczenia wykonane dla dimerów drugiej grupy kwasów ($V_{s,max} < 0$) umieszczonych w próżni wykazały, że część z nich nie tworzy struktur z wiązaniem chalcogenowym (dotyczyło to szczególnie kwasów o największych ujemnych wartościach $V_{s,max}$), dla części z nich obliczone energie oddziaływania przyjmowały wartości dodatnie, wskazując na metastabilność tych układów. Interesujący jest fakt, iż dla dimerów tej grupy kwasów Lewisa ($V_{s,max} < 0$) obecność polarnego rozpuszczalnika (aceton, woda) przyczynia się do wzrostu ich stabilności, która jest największa dla wody. Podział energii oddziaływania wskazał, że składowa elektrostatyczna ma charakter odpychający, a główną składową odpowiadającą za ujemne wartości energii oddziaływania (E_{int}) jest składowa polaryzacyjna (94-98% sumy składowych ujemnych) ze wspomagającym udziałem dyspersji nie przekraczającym jednak 6%. Obecnie jako standard przyjmuje się określanie wartości $V_{s,max}$ w odległości dla której $\rho=0,001$ j.at. Motywacją do wyboru tej konkretnej odległości było to, iż w przybliżeniu oddaje ona najlepiej promienie van der Waalsa (vdW) większości atomów. Oczywiście wartość MEP można obliczyć na powierzchni o innej wartości ρ niż izopowierzchnia 0,001 j.at. W przypadku badanych w pracy (H1) układów, promienie vdW S i Se są równe odpowiednio 1,89 i 1,82 Å. Jednakże jak wykazałem, maksima na izopowierzchni gęstości $\rho=0,001$ j.at. znajdują się w dalszej odległości od tych atomów (o około 0,2 – 0,4 Å). Co więcej, w każdym egzoenergetycznym oddziaływaniu, z utworzeniem wiązania chalcogenowego w fazie gazowej, odległość Ch \cdots N jest mniejsza niż suma ich promieni vdW. Wartości molekularnego potencjału elektrostatycznego obliczone z uwzględnieniem odległości atomu donorowego od centrum akceptora są znacznie bardziej dodatnie niż wartości $V_{s,max}$ obliczone dla odległości przy której $\rho=0,001$ j.at. W pierwszej grupie kwasów ($V_{s,max} > 0$) prowadzi to do podwojenia, a nawet potrojenia wartości $V_{s,max}$ odpowiadającej dziurze σ . Dla drugiej grupy kwasów Lewisa, skutkuje to wzrostem wartości $V_{s,max}$, czyniąc je dodatnimi w większości przypadków. Na podstawie zaprezentowanych w pracy (H1) wyników moich badań wykazałem, że dzięki analizie porównawczej możliwe jest wykorzystanie wartości $V_{s,max}$ do oceny zdolności



Rysunek 2: Molekularny potencjał elektrostatyczny w różnych odległościach (d) od jądra Se: H_2GeSe (niebieski) i $(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}$ (czerwony). Strzałki wskazują wartości $V_{s,max}$ w odległości promienia vdW Se oraz w odległości d dla której gęstość elektronowa jest równa 0,001 j.at.

akceptorowych kwasu Lewisa. W pracy (H1) pokazałem (na przykładzie cząsteczek H_2GeSe i $(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}$) równoległy charakter krzywych zmiany potencjału względem odległości Se \cdots N. Tak więc niezależnie od tego, jaka konkretna odległość lub izopowierzchnia gęstości elektronowej została wybrana, H_2GeSe będzie miał bardziej dodatnią dziurę σ niż $(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}$, i to o względnie stałą wartość. O ile wydaje się właściwe, aby ocenić molekularny potencjał elektrostatyczny według obecnie przyjętego kryterium ($\rho=0,001$ j.at.) to jednak tak uzyskane wartości nie stanowią bezwarunkowego kryterium, za pomocą którego można jednoznacznie określić zdolności podjednostek do tworzenia stabilnych połączeń. To alternatywne spojrzenie na potencjał elektrostatyczny, zaprezentowane w pracy (H1), pomogło wyjaśnić, w jaki sposób kwasy Lewisa z ujemną dziurą σ są w stanie stworzyć stabilne oddziaływania z nukleofilami.

4.3.4 Oddziaływania niekowalencyjne wybranych w układach złożonych z różnych anionów

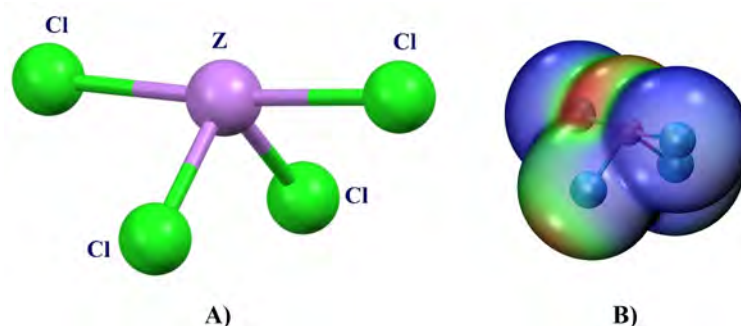
W pracach (H2), (H3), (H4) i (H5) analizowałem oddziaływania anionowych kwasów Lewisa jako donorów dziury σ (H2, H3) lub dziury π (H4, H5).

Jako układy modelowe wykorzystałem anionowe kwasy Lewisa zawierające w swojej strukturze akceptorowe atomy pierwiastków grup: 15 (azotowce, pnikogeny) (H2), 13 (borowce, triele) (H3) i 2 (beryłowce) (H4) układu okresowego a także grupy 12 (cynkowce) (H5).

Anionowe kwasy Lewisa jako donory dziury σ

W pracy H2 badałem oddziaływania w układach: $ZCl_4^- \cdots CN^-$ gdzie $Z=P$, As i Sb. Jako modelową zasadę Lewisa wykorzystałem jon CN^- . Wybór zasady (CN^-) był podyktowany jej budową, która pozwala zredukować oddziaływania drugorzędowe. Obliczenia struktur molekularnych i energii oddziaływania (E_{int}) oraz wiązania (E_{bin}) wykonałem dla kompleksów w próżni oraz w wodzie. Przykłady struktur kompleksów [72–77] z udziałem anionu ZCl_4^- jako kwasu Lewisa są obecne w Bazie Struktur Krystalicznych Cambridge (CSD, ang. *The Cambridge Structural Database*) [78]. W literaturze nie było wcześniej doniesień dotyczących badań wiązania pnikogenowego w układach anionowych.

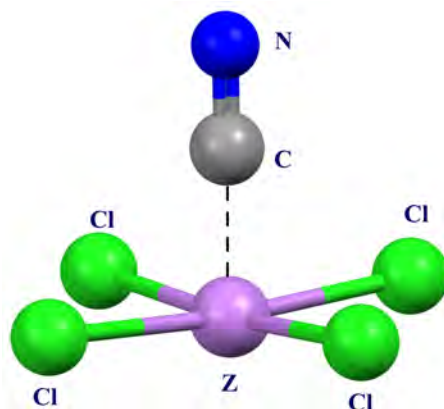
Każda izolowana cząsteczka kwasu ZCl_4^- przyjmuje geometrię typu "see-saw" (Rysunek 3A). Wartości $V_{s,max}$ określające maksima na powierzchni molekularnego



Rysunek 3: Struktura geometryczna monomerów ZCl_4^- ($Z=P$, As, Sb) (A) oraz molekularny potencjał elektrostatyczny (B) dla izolowanego $AsCl_4^-$ (reprezentatywny dla wszystkich ZCl_4^-) obliczony na izopowierzchni $\rho=0,001$ j.at. Skala kolorów od -0,15 j.at. (niebieski) do -0,10 j.at. (czerwony).

potencjału elektrostatycznego dla każdego anionowego ZCl_4^- stopniowo stają się mniej ujemne ze wzrostem rozmiaru atomu Z. Wartości obliczone dla wody jako rozpuszczalnika są nieco mniej ujemne.

Wykazałem, że pomimo ujemnego ładunku, anion CN^- może tworzyć kompleks



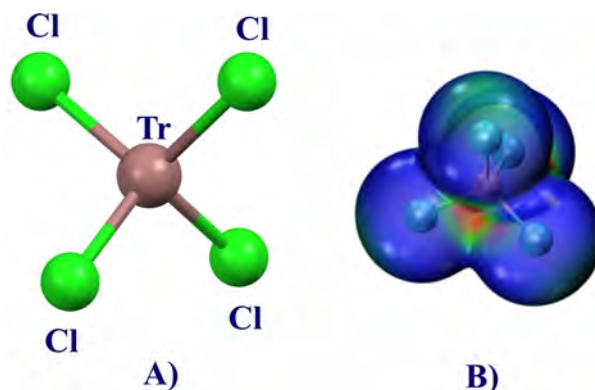
Rysunek 4: Struktura geometryczna kompleksów $ZCl_4^- \cdots CN^-$ ($Z=P, As, Sb$).

z ZCl_4^- , a powstawanie dimerów $ZCl_4^- \cdots CN^-$ skutkuje znaczną deformacją geometrii kwasu Lewisa (Rysunek 4). Struktury $ZCl_4^- \cdots CN^-$ mają kształt piramidy kwadratowej w której anion cyjankowy, związany przez atom węgla, zajmuje pozycję prostopadłą względem płaszczyzny tworzonej przez ZCl_4^- . Energie oddziaływania badanych dimerów $ZCl_4^- \cdots CN^-$ mają wartości ujemne, podczas gdy energie wiązania przyjmują wartości większe od zera. Energie deformacji (E_{def}) wahają się pomiędzy 32 a 46 kcal/mol, co jest zgodne z wymuszonym zniekształceniem pierwotnej struktury ZCl_4^- do geometrii płasko-kwadratowej. Wykazałem, że oddziaływanie z jonem CN^- jest związane głównie z przeniesieniem ładunku oraz polaryzacją, które stanowią około 60% całkowitej wartości E_{int} , a udział członu elektrostatycznego wynosi 40% lub mniej. Wbrew oczekiwaniom, człon elektrostatyczny energii oddziaływania przyjmuje wartości ujemne (między -78, a -111 kcal/mol) mimo, że oddziaływanie dotyczy pary anionów. Szczegółowa analiza rozkładu potencjału elektrostatycznego kwasów Lewisa wykazała, że minimum gęstości elektronowej występuje w odległości nieco ponad 2 Å od atomu azotowca. Natomiast długość wiązania $Z \cdots C$ waha się pomiędzy 1,8 a 2,2 Å. Ponadto należy przypomnieć, że każda jednostka ZCl_4^- radykalnie zmienia swój kształt podczas kompleksowania. Wykazałem, że wraz ze zmianą kształtu kwasu Lewisa położenie maksimum wartości potencjału elektrostatycznego przesunę się nieco bliżej atomu Z, wartość $V_{s,max}$ w tym punkcie również staje się znacznie mniej ujemna. Dalsza redukcja ujemnej wartości następuje, gdy uwzględnimy rzeczywiste położenie atomu węgla. Podsumowując, zarówno uwzględnienie deformacji ZCl_4^- , jak i rzeczywistej pozycji zbliżającego się nukleofilowego atomu C, skutkuje zmniejszeniem ujemnej wartości maksimum potencjału elektrostatycznego o około 50%. Wydaje się zatem, że zdolność dwóch anionów do przewyciężenia odpychania elektrostatycznego jest wspomagana przez zdolność deformacji kwasu Lewisa. W pracy analizowałem również wpływ rozpuszczalnika na stabilność badanych układów. Aby ocenić zakres tego wpływu, rozważałem wodę - wysoce

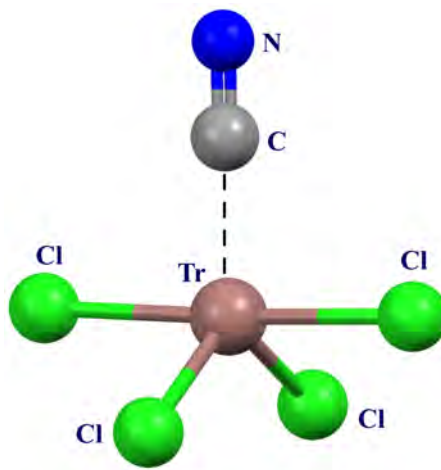
polarny rozpuszczalnik, o stałej dielektrycznej $\varepsilon=78,4$. Zanurzenie kompleksów $ZCl_4^- \cdots CN^-$ w wodzie powoduje istotne zmiany ich parametrów energetycznych. O ile wartości E_{int} obliczone dla próżni mieściły się w zakresie pomiędzy -4 a -13 kcal/mol, to w rozpuszczalniku wartości te wynoszą od -50 do -70 kcal/mol. Wykazałem, że reakcja pomiędzy CN^- i ZCl_4^- , która w fazie gazowej była silnie endotermiczna (E_{bin} , 28-33 kcal/mol), w wodzie staje się egzotermiczną (E_{bin} około -23 kcal/mol). Biorąc pod uwagę dodatnie wartości E_{bin} w fazie gazowej, można oczekiwać, że dysocjacja będzie energetycznie uprzywilejowanym procesem, z energią malejącą monotonicznie. Wykazałem jednak, że zanim dojdzie do separacji dimeru na parę monoanionów dysocjacja musi pokonać barierę energetyczną malejącą wraz ze wzrostem rozmiaru azotowca od 29 do 23 kcal/mol. Natomiast odwrotny proces – asocjacja – musi uwzględniać nie tylko wspomniane wcześniej odpychanie kulombowskie, ale także koszt energetyczny związany z deformacją struktury izolowanego ZCl_4^- . Potwierdzony powyżej metastabilny charakter kompleksów $ZCl_4^- \cdots CN^-$ w próżni postanowiłem przeanalizować badając dimery $TrCl_4^- \cdots CN^-$, gdzie $Tr=Al, Ga, In, Tl$ (praca H3). W kontekście wcześniejszych rezultatów, obliczenia struktur molekularnych, energii oddziaływania (E_{int}) oraz wiązania (E_{bin}) wykonałem dla próżni i wody. Przeszukanie bazy CSD [78] wykazało obecność 401 struktur krystalicznych zawierających TrX_4^- , gdzie $Tr=Al, Ga, In, Tl$, a X = atom halogenu. Zidentyfikowano pięć struktur, które sugerują obecność wiązania trielowego [79–81] pomiędzy odpowiednim kwasem Lewisa a zasadą neutralną. Biorąc pod uwagę powyższe, naturalne jest pytanie, czy wiązania trielowe mogłyby tworzyć się również pomiędzy anionowym kwasem Lewisa zawierającym atom Tr a anionową zasadą. Wcześniej w literaturze nie było doniesień dotyczących analizy wiązania trielowego w układach anionowych.

Izolowane monomery TrX_4^- przyjmują geometrię tetraedryczną zarówno w fazie gazowej jak i wodnej. Mapy molekularne potencjałów elektrostatycznych wszystkich monomerów TrX_4^- mają podobną topologię z maksimami o ujemnych wartościach leżącymi bezpośrednio naprzeciwko każdego z czterech wiązań $Tr-Cl$ (Rysunek 5). Obszary zdefiniowałem jako dziury σ , mimo że $V_{s,max} < 0$. Wartość $V_{s,max}$ staje się stopniowo coraz mniej ujemna wraz ze zwiększaniem rozmiaru borowca, zmieniając się od -80,4 kcal/mol dla Al do -63,1 kcal/mol dla Tl. Wielkości te są nieco bardziej ujemne w roztworze wodnym i wykazują tę samą tendencję.

Wykazałem również, że polarne otoczenie kompleksów (woda) ma znaczny wpływ na ich parametry energetyczne, prowadząc do wyraźnie ujemnych wartości E_{int} i E_{bin} . Energie wiązania (E_{bin}) stają się coraz bardziej ujemne w kolejności $Ga < Al < Tl < In$. Wyraźnie mniejsze od zera energie oddziaływania (E_{int}) przyjmują wartości rzędu -50 kcal/mol ($Tr=Al, Ga$). Ponadto, układy charakteryzuje wysoka energia deformacji związana z transformacją kwasu Lewisa, z geometrii tetraedru (izolowany monomer) do konformacji „see-saw”



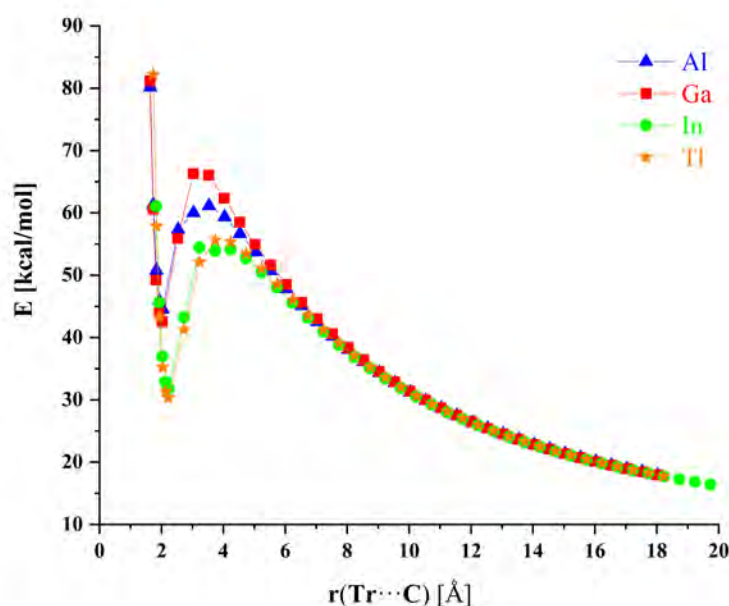
Rysunek 5: Struktura geometryczna monomerów TrCl_4^- (Tr=Al, Ga, In, Tl) (A) oraz molekularny potencjał elektrostatyczny (B) dla izolowanego InCl_4^- (reprezentatywny dla wszystkich TrCl_4^-) obliczony na izopowierzchni gęstości elektronowej $\rho=0,001$ j.at. Skala kolorów od -0,14 j.at. (niebieski) do -0,10 j.at. (czerwony).



Rysunek 6: Struktury kompleksów $\text{TrCl}_4^- \cdots \text{CN}^-$ (Tr=Al, Ga, In, Tl).

(Rysunek 6). E_{def} waha się od 33 do 47 kcal/mol. Rozkład energii oddziaływania (E_{int}) dowiódł, że to człon związany z oddziaływaniem orbitali oraz człon elektrostatyczny mają dominujący udział w stabilizowaniu układów $\text{TrCl}_4^- \cdots \text{CN}^-$. Wykazałem, że deformacja kwasu Lewisa ma istotny wpływ na otaczający potencjał elektrostatyczny, znacząco zwiększając wartości $V_{s,max}$ dziur σ (o około 50-80 kcal/mol). Pomimo, że kwas Lewisa pozostaje anionem to, po deformacji struktury kwasu, maksimum molekularnego potencjału elektrostatycznego, jest już tylko nieznacznie ujemne, a nawet staje się dodatnie w przypadku Al i In. Wartość potencjału elektrostatycznego określona w pozycji atomu węgla jonu CN^- , jest bardziej ujemna niż w przypadku zdeformowanego kwasu, ale pozostaje znacznie mniej ujemna w porównaniu do nieznieształconego tetraedru (zmiana od 42 do 68 kcal/mol). Wskazuje to, że deformacja geometrii kwasu jest głównym

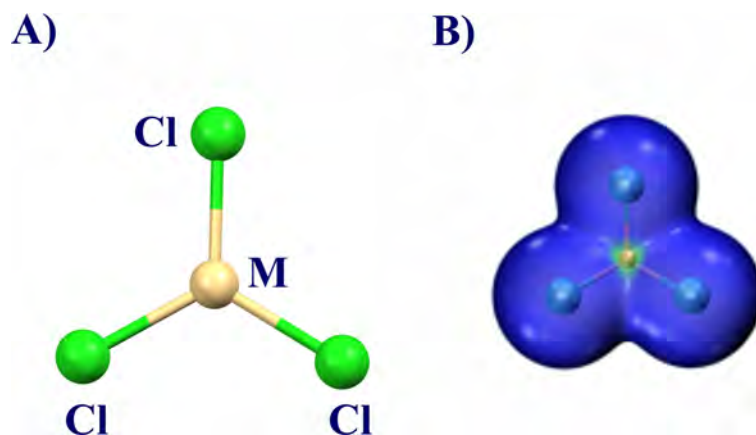
czynnikiem sprawiającym, że składowa elektrostatyczna E_{int} ma charakter przyciągający. Wykazałem, że reakcje kompleksowania anionu cyjankowego w fazie gazowej są endotermiczne zarówno w odniesieniu do wartości energii oddziaływania jak i energii wiązania. Dodatkowo wartości E_{int} i E_{bin} w próżni wskazują na metastabilność dimerów $\text{TrCl}_4^- \cdots \text{CN}^-$. Obliczony profil energetyczny dysocjacji układów (Rysunek 7) potwierdza występowanie bariery dysocjacji zmieniającej się od 17 do 23 kcal/mol i rosnącej wraz z wielkością atomu borowca. Wartości te są mniejsze o około 6 kcal/mol niż dla dimerów $\text{ZCl}_4^- \cdots \text{CN}^-$.



Rysunek 7: Profil energetyczny dysocjacji kompleksów $\text{TrCl}_4^- \cdots \text{CN}^-$ w próżni.

Anionowe kwasy Lewisa jako donory dziury π

W omawianych wcześniej pracach anionowe kwasy Lewisa ZCl_4^- (H2) i TrCl_4^- (H3) ulegały znaczącej deformacji wiążąc anion cyjankowy, a niezwiązane generowały dziury σ . W kolejnym etapie badań postanowiłem dokonać analizy oddziaływań w układach anionowych, w których kwas Lewisa będzie donorem dziury π . Jako układy modelowe wybrałem aniony MCl_3^- , gdzie M to metal ziem alkalicznych: Be, Mg, Ca, Sr, Ba (H4) lub pierwiastek grupy 12 układu okresowego: Zn, Cd, Hg (H5). Z przyczyn wspomnianych wcześniej ponownie wybrałem jon cyjankowy jako modelową, anionową zasadę Lewisa. Badania struktur molekularnych oraz parametrów energetycznych, podobnie jak w poprzednich pracach przeprowadziłem dla próżni i wody. Aniony MCl_3^- w fazie gazowej przyjmują płaski kształt o symetrii D_{3h} lub wykazują niewielkie odkształcenie do struktury

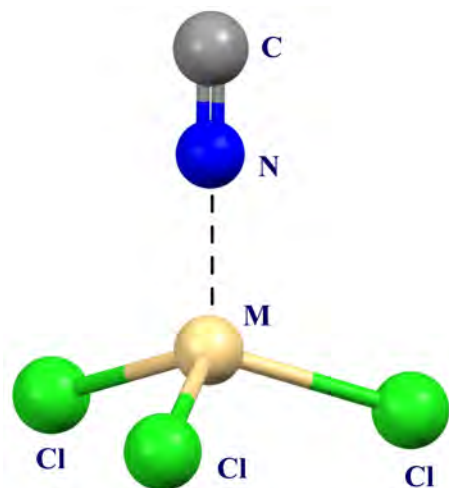


Rysunek 8: Struktura geometryczna monomerów MCl_3^- ($M(\text{gr.2})=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M(\text{gr.12})=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) (A) oraz rozkład potencjału elektrostatycznego (B) dla izolowanego $MgCl_3^-$ (reprezentatywny dla wszystkich MCl_3^-) obliczony na izopowierzchni $\rho=0,001$ j.at. Skala kolorów $-0,05$ j.at. (niebieski) do $0,05$ j.at. (czerwony).

piramidy trygonalnej. Maksima na powierzchni potencjału elektrostatycznego ($V_{s,max}$) są ujemne i umiejscowione bezpośrednio nad atomem metalu. Wyjątek stanowią atomy Ca, Sr i Ba dla których wartości $V_{s,max}$, są większe od zera. Maksima MEP, usytuowane prostopadle do płaszczyzny anionów MCl_3^- określiłem mianem dziury π (Rysunek 8B). Wszystkie wartości $V_{s,max}$ izolowanych monomerów zostały obliczone na izopowierzchni gęstości elektronowej ($\rho=0,001$ j.at.). W pracach wykazałem, że anion CN^- łączy się w stabilny kompleks z każdym z badanych anionów MCl_3^- . Zbliżenie CN^- następuje bezpośrednio wzdłuż osi C_3 odpowiedniego kwasu MCl_3^- (Rysunek 9). W przypadku cięższych berylowców $M=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, jon cyjankowy wiązany jest przez atom azotu. W dimerze $BeCl_3^-$ oraz w dimerach cynkowców jon CN^- wiązany jest przez atom węgla.

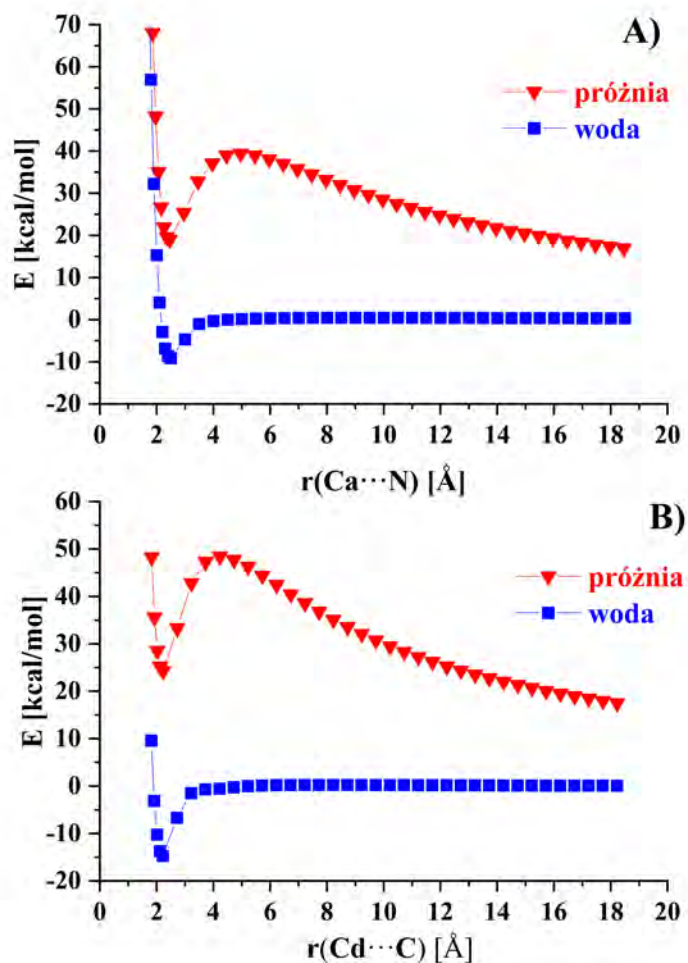
Obliczone dla próżni energie oddziaływania wszystkich badanych układów są większe od zera co wskazuje, że każdy utworzony kompleks ma charakter metastabilny. Wartości E_{bin} dla kompleksów berylowców wynoszą od 16 do 43 kcal/mol stając się mniej dodatnie wraz ze wzrostem rozmiaru metalu. Dla kompleksów cynkowców wartości energii oddziaływania mieszczą się w przedziale od 27 do 33 kcal/mol. Wykazałem istnienie bariery energetycznej zapobiegającej w fazie gazowej rozpadowi każdego kompleksu $MCl_3^- \cdots CN^-$ na oddzielne podjednostki. Podczas procesu dysocjacji kompleksów tworzonych przez berylowce, układ musi pokonać barierę energetyczną wynoszącą około 20 kcal/mol. W przypadku kompleksów cynkowców wartość energetyczna tej bariery wynosi około 24 kcal/mol (Rysunek 10B).

Wykazałem, że stabilność badanych kompleksów ulega diametralnej zmianie w obecności polarnego medium jakim jest woda. W przeciwieństwie do dodatnich



Rysunek 9: Struktura dimerów $MCl_3 \cdots CN^-$ ($M(\text{gr.2})=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M(\text{gr.12})=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).

wielkości energii w próżni, energie oddziaływania (E_{int}) i wiązania (E_{bin}) obliczone dla wody są ujemne. W przypadku berylowców reakcja kompleksowania jest najbardziej egzotermiczna dla Be i staje się stopniowo coraz mniej egzotermiczna w miarę zwiększania rozmiaru atomu berylowca. Taki trend jest odwrotny do obserwowanego w próżni, gdzie mniejsze atomy M ulegają najbardziej endotermicznemu procesowi wiązania. Podobnej zależności podlegają kompleksy cynkowców. Diagramy molekularne wyznaczone teorią atomów w cząsteczkach (AIM, ang. *atoms in molecules theory*) potwierdziły, że każdy kompleks jest stabilizowany wyłącznie przez pojedyncze wiązanie $M \cdots N/C$. Ciekawym aspektem analizy AIM jest porównanie międzycząsteczkowych kontaktów $M \cdots N/C$ z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami kowalencyjnymi M-Cl dla dimerów berylowców. Pierwsze są przewidywane przez AIM jako silniejsze od drugich, co może prowadzić do obrazu czterech wiązań do każdego M, w przybliżeniu równoważnych pod względem siły. Istotnie, tworzenie wiązania $M \cdots N/C$ jest czynnikiem osłabiającym wewnętrzne wiązania M-Cl, których parametry AIM zmniejszają się o około 25% na skutek kompleksowania. W przypadku cynkowców, wartości gęstości w punktach krytycznych wiązań (ρ_{BCP}) $M \cdots C$ wynoszą od 0,08 do 0,11 j.at., co w połączeniu z z wartościami laplasjanu gęstości ($\nabla^2\rho$) w zakresie 0,22-0,26 j.at., sugeruje silne oddziaływania niekowalencyjne. Wielkości te są nieco mniejsze dla wiązań M-Cl. Podobna analiza kompleksów dla roztworu wodnego prowadzi do otrzymania nieco wyższych wartości. Zgodnie z formalizmem teorii AIM, wartość ρ_{BCP} równa 0,1 j.at. jest uważana za kryterium różnicujące niekowalencyjny a kowalencyjny typ oddziaływania. Jeśli odnieść się do tej wartości referencyjnej, można zidentyfikować pewien stopień kowalencyjności w niektórych najsilniejszych wiązaniach obserwowanych w tych kompleksach, szczególnie w przypadku wiązania $\text{Hg} \cdots \text{C}$ w $\text{HgCl}_3^- \cdots \text{CN}^-$.



Rysunek 10: Profil energetyczny dysocjacji $\text{CaCl}_3 \cdots \text{CN}^-$ (A) oraz $\text{CdCl}_3 \cdots \text{CN}^-$ (B) obliczone dla kompleksów umieszczonych w próżni i w wodzie.

W kompleksach $\text{MCl}_3 \cdots \text{CN}^-$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) odpowiednie wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wahały się pomiędzy 0,02-0,07 j.at. i były nieco wyższe w środowisku wodnym. Składowe elektrostatyczne energii oddziaływania dla metali 2. grupy układu okresowego są bardzo małe, pomimo dość intensywnie dodatnich dziur π cięższych berylowców. Z drugiej strony, kompleksy cynkowców, pomimo jednolicie ujemnych dziur π , mają bardzo wysoki, stabilizujący udział członu elektrostatycznego. Wyjaśnienie tych rozbieżności może być związane z równowagowymi międzycząsteczkowymi odległościami $\text{M} \cdots \text{C/N}$, które w przypadku berylowców są znacznie większe. Zbliżający się anion CN^- nie wnika więc wystarczająco blisko M , aby „skorzystać” z dodatniej dziury π , leżącej jednocześnie dalej od jądra M . Jednak w przypadku pierwiastków obu grup kwasów Lewisa, deformacja jednostki MCl_3 sprawia, że potencjał dziury π staje

się bardziej dodatni, co zwiększa stabilność kompleksu dianionowego, a więc musi być uważana za ważny element metastabilności tych układów. Krótsze odległości międzycząsteczkowe w kompleksach cynkowców skutkują większymi udziałami odpychania Pauliego oraz wzrostem przyciągającego charakteru oddziaływań pomiędzy orbitalami w ogólnej wartości energii oddziaływania. Jak wspomniałem wyżej, chociaż kwasy Lewisa MCl_3^- posiadają dziurę π nad atomem M, to obliczone położenie maksimum na powierzchni potencjału elektrostatycznego jest zupełnie inne niż zajmowana w kompleksie pozycja atomu donorowego zasady. Mimo to, elektrostatyczne składowe energii oddziaływań dla kompleksów Be i Mg oraz wszystkich dimerów tworzonych przez cynkowce mają charakter stabilizujący. Wykazałem, że odległość każdego maksimum na powierzchni molekularnego potencjału elektrostatycznego od centralnego atomu M, rośnie regularnie wraz z rozmiarem M (z wyjątkiem Be). Wartość potencjału elektrostatycznego obliczona w punkcie odpowiadającym położeniu atomu donorowego (C lub N) jest zawsze ujemna. Należy jednak zauważyć, że tworzenie kompleksu indukuje znaczną deformację geometrii każdej jednostki MCl_3^- , zbliżając jej geometrię do struktury piramidy trygonalnej. Wykazałem, że ta zmiana wpływa na molekularny potencjał elektrostatyczny. Generalnie położenie maksimum MEP przesuwają się bliżej metalu, ale co ważniejsze, deformacja skutkuje również znacznie mniejszą ujemną wartością potencjału elektrostatycznego w odległości C/N w porównaniu do izolowanego kwasu Lewisa. Widać więc, że reorganizacja struktury anionu MCl_3^- do tej przyjmowanej w kompleksie przeciwdziała odpychaniu pomiędzy tymi dwoma anionami.

4.3.5 Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych w układach tych samych anionów

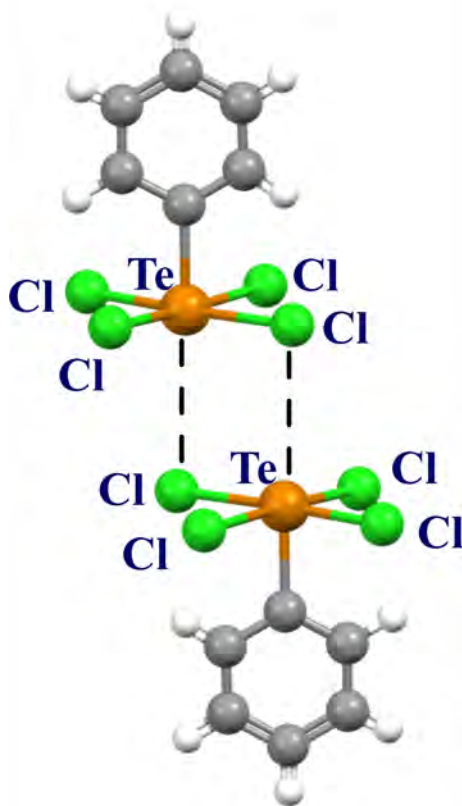
Anionowe kwasy Lewisa jako donory dziury σ

W bazie CSD zidentyfikowano (rok 2021) trzynaście układów o ogólnym wzorze $YTeX_4^-$ (Y=ligand organiczny, X=F, Cl, Br, I) o ładunku formalnym -1 z międzycząsteczkową odległością (Te \cdots X) mniejszą niż suma odpowiednich promieni vdW. Wśród tych trzynastu układów, dwa zawierają jako ligandy atomy fluoru [82, 83], pięć chloru [84–88], dwa bromu [86, 89] i cztery jodu [86, 90, 91]. Odległość międzycząsteczkowa Te \cdots Cl i Te \cdots I w kompleksach chlorkowych lub jodkowych wynosi od 3,241 do 3,619 Å (X=Cl) i od 3,827 do 3,957 Å (X=I). Wspomniany motyw strukturalny, dwóch podjednostek usytuowanych równolegle względem siebie, występuje w strukturze o kodzie referencyjnym bazy CSD: WUTJOK [88].

Badania oddziaływań dla geometrii ciała stałego jak i układów modelowych opisałem w pracy H6. W dimerach $Te(C_6H_5)Cl_4^-$ jeden atom chloru każdej podjednostki leży bezpośrednio nad atomem telluru drugiego monomeru (Rysunek

11), a międzycząsteczkowa odległość $\text{Te} \cdots \text{Cl}$ wynosi 3,597 Å co stanowi 94% sumy promieni vdW (3,81 Å).

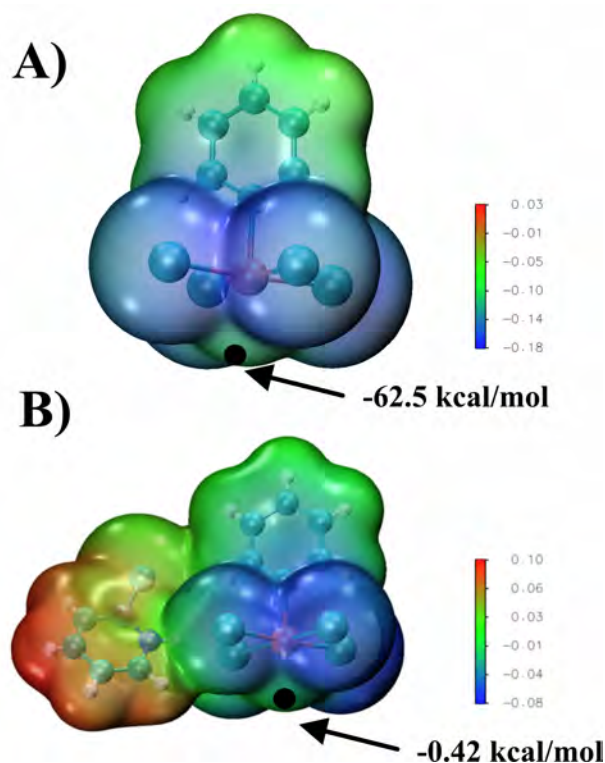
Wykonałem obliczenia mapy potencjału elektrostatycznego dla izolowanej



Rysunek 11: Struktura dimeru $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$ na podstawie (WUTJOK, kod ref. CSD).

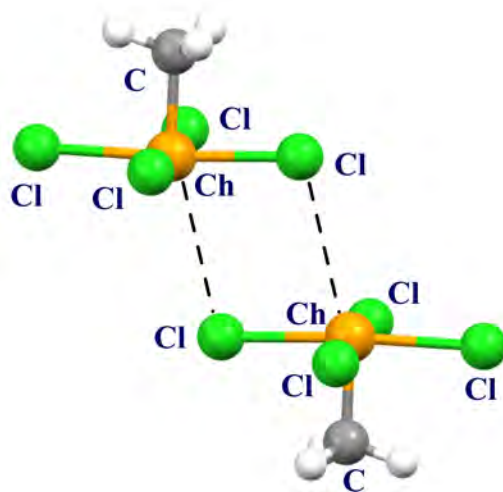
podjednostki w geometrii ciała stałego. Wartość maksimum potencjału wynosi -62,5 kcal/mol (Rysunek 12A) i jest ono zlokalizowane nad atomem Te. Co interesujące, uwzględnienie w obliczeniach obecności występującego w ciele stałym przeciwjonu ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}^+$) (Rysunek 12B) powoduje wyraźny wzrost wartości $V_{s,max}$ (-0,42 kcal/mol). Energia oddziaływania pomiędzy parą jednostek $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$ obliczona dla parametrów geometrycznych kryształu wynosi +47 kcal/mol. Sytuacja staje się diametralnie różna po uwzględnieniu obecnych w sieci krystalicznej przeciwjonów. Wówczas obliczona wartość E_{int} wynosi -23 kcal/mol ($\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}^+) \cdots \text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}^+)$), a więc różnica wynosi około 70 kcal/mol.

W obecności przeciwjonów charakter składowej elektrostatycznej E_{int} ulega przemianie z odpychającego na przyciągający. Efekt stabilizujący jest wzmocniony dodatkowo przez wzrost składowych oddziaływania dyspersyjnego i orbitalnego. Zmianę charakteru oddziaływania elektrostatycznego można przypisać między innymi osłabieniu ładunku na monoanionach $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$. Objawia się to wzrostem $V_{s,max}$ w miejscu odpowiadającym dziurze σ do wartości bliskiej zero, a to



Rysunek 12: Molekularny potencjał elektrostatyczny $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4]^-$ (A) oraz pary $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4]^- \cdots \text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}^+$ (B) obliczony na izopowierzchni gęstości elektronowej $\rho=0,001$ j.at. Skala kolorów -0,10 j.at. (niebieski) do 0,10 j.at. (czerwony). Czarne kropki wskazują położenie $V_{s,max}$ względem atomu Te (dziura σ). Skala kolorów od -0,10 j.at. (niebieski) do 0,10 j.at. (czerwony).

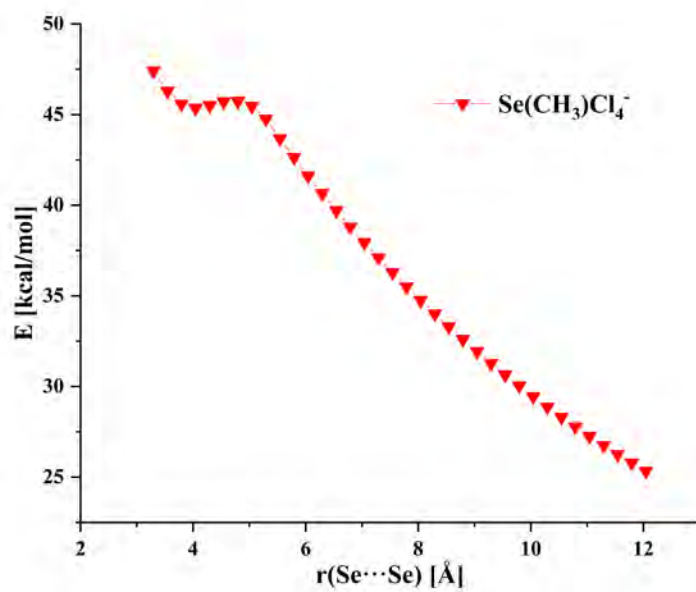
z kolei skutkuje większą wrażliwością tego regionu na atak nukleofilowy. Metoda AIM wskazuje na obecność oddziaływań Te \cdots Cl pomiędzy anionami $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$ wspomaganymi przez układ wiązań wodorowych utworzonych przez $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}^+$ z obydwoma monomerami $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$. Topologia rozkładu gęstości elektronowej dimeru $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$ w obecności przeciwnionów, wskazuje że wartość gęstości elektronowej w punkcie BCP wiązania Te \cdots Cl wynosi 0,010 j.at. W połączeniu z niewielką dodatnią wartością $\nabla^2\rho$ i wartością H bliską zeru tworzy to obraz typowy dla oddziaływań niekwalencyjnych. W pracy H8 opisałem wyniki badań oddziaływania monomerów o ogólnym wzorze $\text{Ch}(\text{CH}_3)\text{X}_4^-$ (Ch = S, Se, Te; X = Cl, Br, I). Wykonałem optymalizację struktur geometrycznych oraz obliczyłem parametry energetyczne odpowiednich dimerów dla próżni i wody (Rysunek 15). Odległości (Ch \cdots X), pomiędzy jednostkami obliczone dla próżni, są znacznie dłuższe (od 0,6 do 1,1 Å) niż wewnątrzcząsteczkowe odległości Ch-X. Gdy dimery są zanurzone w wodzie, tendencja co do zmiany długości wiązań Ch \cdots X i Ch-X jest zachowana. W fazie gazowej wartości E_{int} i E_{bin} są większe od zera, co wskazuje na metastabilny charakter tworzonych układów. Wartości E_{int} i E_{bin} stają się mniej dodatnie wraz ze wzrostem rozmiaru



Rysunek 13: Struktura dimerów $\text{Ch}(\text{CH}_3)\text{X}_4^-$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

halogenu, są natomiast mniej wrażliwe na rozmiar atomu chłogenu. Charakter oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych oceniono za pomocą analizy AIM. Wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania $\text{Ch} \cdots \text{X}$ mieści się w zakresie od 0,01 do 0,02 j.at., a wartość $\nabla^2\rho$ waha się od 0,02 do 0,04 j.at., co wskazuje na obecność pomiędzy podukładami oddziaływań niekwalencyjnych (o umiarkowanej sile). W obliczeniach uwzględniających obecność rozpuszczalnika, wartości te pozostają prawie niezmiennione. W fazie gazowej i bez uwzględnienia przeciwjonów, składowa elektrostatyczna jest dodatnia, a więc ma destabilizujący wpływ na trwałość kompleksów. Jest to zrozumiałe, ponieważ każdy oddziałujący podukład ma formalny ładunek ujemny. Dekompozycja energii oddziaływania wykazała stabilizujący wpływ dyspersji i polaryzacji, które stanowią odpowiednio około 70% i 30% całkowitego oddziaływania przyciągającego. Obliczenia wykonane dla $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_4^-$ z uwzględnieniem rozpuszczalnika wykazały gwałtowny wzrost wpływu polaryzacji na stabilność układów i stosunkowo niewielki wzrost dyspersji. Składowa polaryzacyjna stanowi około 90% sumy E_{pol} i E_{disp} , co sugeruje, że odgrywa ona kluczową rolę w przewyciężaniu odpychania kulombowskiego, co z kolei pozwala E_{int} osiągać wartości ujemne.

Charakterystyczną cechą wszystkich dotychczas omawianych układów jest ich metastabilność w fazie gazowej. Co warto podkreślić, nawet wtedy, gdy oddziaływanie kulombowskie ma charakter przyciągający. Układy tego typu charakteryzują się występowaniem bariery dysocjacji. Wykazałem, że bariera ta dla układów $\text{CN}^- \cdots \text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) wynosi ok. 25 kcal/mol, (czyli nieco więcej niż bariera 20 kcal/mol wyznaczona w pracy H3 dla dimerów berylowców) i rośnie wraz z rozmiarem atomu cynkowca. W przypadku dimerów $\text{CN}^- \cdots \text{Tr}$ wysokość bariery waha się od 17 do 23 kcal/mol. Jak się wydaje, wielkość bariery związana jest między innymi z deformacją geometryczną podjednostek. Przy braku deformacji, bariera ta jest bardzo mała i wynosi 0,1 kcal/mol (profil energetyczny



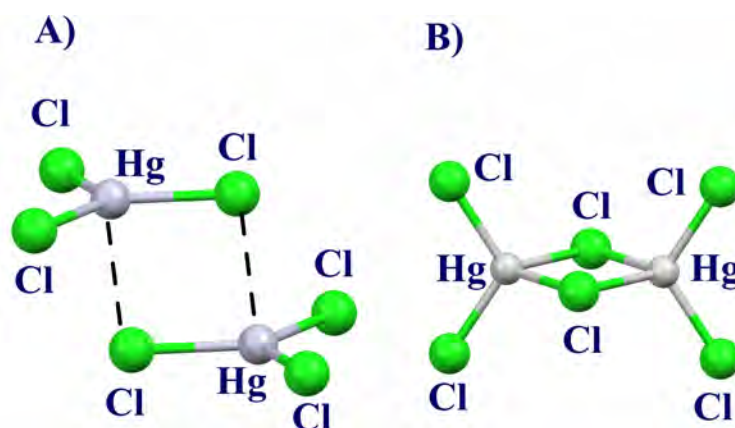
Rysunek 14: Profil energetyczny dysocjacji dimeru $\text{Se}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4^-$ w próżni.

dysocjacji dimeru $\text{Se}(\text{CH}_3)\text{Cl}_4^-$ w próżni przedstawiony jest na [rysunku 14](#)).

Anionowe kwasy Lewisa jako donory dziury π

Wcześniej otrzymane rezultaty zwróciły moją uwagę badawczą na potencjalne przejawy oddziaływań pomiędzy anionowymi monomerami w sieci krystalicznej (H7, H9, H10) oraz w rozpuszczalnikach o różnej stałej dielektrycznej (H8). W pierwszym etapie przeszukałem Cambridge Structural Database (CSD) [78] w poszukiwaniu tego typu oddziaływań. Do dalszych badań wybrałem układy zawierające metal przejściowy z grupy cynkowców (H7, H8) oraz pierwiastki 10 grupy układu okresowego (H9, H10). W pracach H7 i H8 badałem układy trihalogenowych pochodnych rtęci(II) o ogólnym wzorze $(MX_3)_2^{2-}$. Układy trihalogenowych pochodnych rtęci(II) $(HgX_3)_2^{2-}$ tworzą w ciele stałym dwa odrębne typy motywów strukturalnych. W pierwszym rodzaju struktur dwa atomy chlorowca stanowią mostek łączący atomy metalu (Zn, Cd lub Hg), tworząc czteroczłonowy pierścień. Otoczenie atomu M może być zakwalifikowane jako zdeformowany czworościan. Mniej powszechny jest natomiast motyw strukturalny, w którym każda jednostka MX_3^- jest ułożona w stosy. W tym typie geometrii każdy atom M leży bezpośrednio nad atomem Cl sąsiedniej jednostki, tworząc parę oddziaływań $M \cdots Cl$ (Rysunek 15A). Istotną różnicą pomiędzy strukturami mostkowymi a ułożonymi w stosy jest brak, w tych drugich, wiązania kowalencyjnego pomiędzy dwoma jednostkami MX_3^- , w których otoczenie centralnego atomu M opisuje symetria D_{3h} .

W bazie CSD zidentyfikowałem (w roku 2021) łącznie tylko osiem [92–99] układów

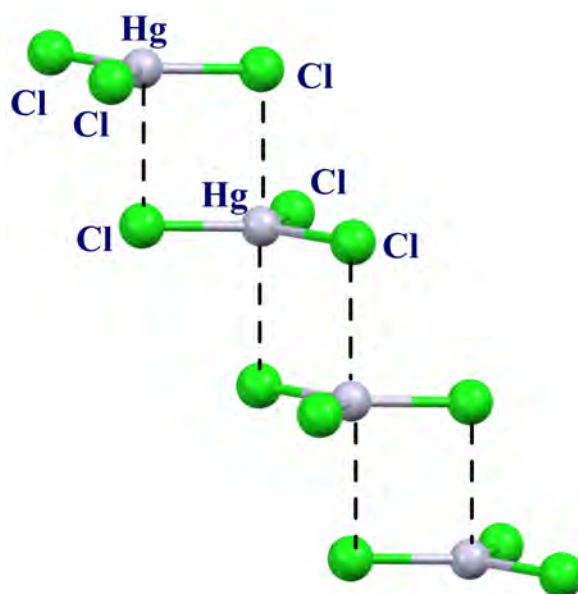


Rysunek 15: Struktura dimerów ułożonych w stosy $(HgCl_3^-)_2$ (A) oraz struktura mostkowa $(Hg_2Cl_6)^{2-}$ (B).

zawierających trihalogenortęci(II) ułożone w stosy. Spośród tych ośmiu układów, cztery zawierają atomy chloru, trzy jodu i jeden bromu jako ligandy. W każdej ze struktur typu stos, atom Hg zaangażowany jest w oddziaływania $Hg \cdots X$ ($X=Cl, Br, I$) pomiędzy anionowymi monomerami HgX_3^- . Dla trichlorortęci(II), odległość międzycząsteczkowa $Hg \cdots Cl$ mieści się w zakresie od 2,981 do 3,289 Å. Jak wcześniej wspomniano, trichlorortęci(II) tworzą w sieci krystalicznej motyw

strukturalny w którym aniony HgCl_3^- ułożone są w stosy tworząc strukturę polimeryczną (Rysunek 16). W ciele stałym odległości międzycząsteczkowe $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ są o 30% większe niż suma promieni kowalencyjnych Hg i Cl oraz o 30% mniejsze niż suma ich promieni van der Waalsa. Ponadto odległości $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ pomiędzy jednostkami są większe o około 0,6 Å niż długości wiązań wewnątrzcząsteczkowych Hg-Cl. Do badań metodami obliczeniowymi wyodrębniłem fragment łańcucha składający się z czterech anionów HgCl_3^- w geometrii ciała stałego. Obecność wiązań niekowalencyjnych w tetramerze potwierdziłem za pomocą analizy zredukowanego gradientu gęstości elektronowej (NCI, ang. *Noncovalent Index*). Ponadto wykonałem analizę topologii gęstości elektronowej metodą AIM, która wykazała obecność ścieżek wiązań pomiędzy atomami Cl i Hg sąsiednich monomerów. Wartości deskryptorów AIM: dodatni laplasjan gęstości elektronowej ($\nabla^2\rho = 0,068$ j.at.) i całkowita gęstość energii elektronowej ($H \sim 0$) okazały się typowe dla wiązań niekowalencyjnych. Analiza NBO dostarczyła informacji o transferze ładunku pomiędzy orbitalami oddziałujących podukładów, który wyrażony wartością energii zaburzeń drugiego rzędu $E(2)$ jest równy 9,91 kcal/mol.

Obliczyłem również mapę potencjału elektrostatycznego monomeru HgCl_3^- , która



Rysunek 16: Motyw strukturalny łańcucha $(\text{HgCl}_3^-)_4$ na podstawie struktury TMSCHG, kod ref. CSD).

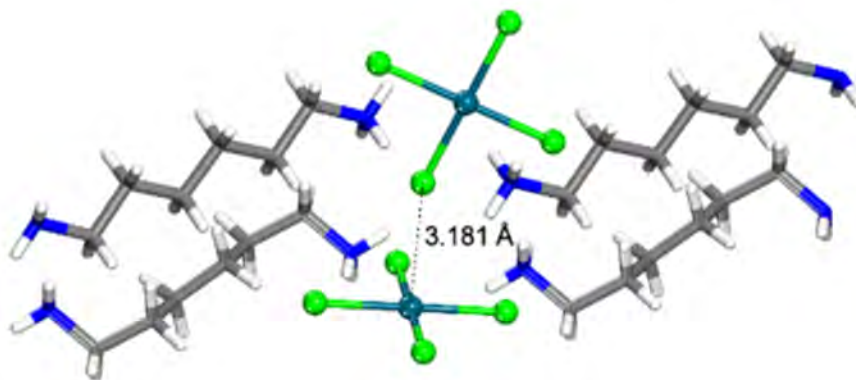
wykazała charakter zgodny z rezultatami opisanym w publikacji H5 (Rysunek 8). Energia oddziaływania pary monomerów w geometrii ciała stałego ma wysoką wartość endoenergetyczną równą 50 kcal/mol. Wykonałem pełną optymalizację geometrii dimeru dla struktury początkowej zgodnej z pozycją jaką jony HgCl_3^- zajmują w ciele stałym, co doprowadziło do uzyskania cząsteczki $\text{Hg}_2\text{Cl}_6^{2-}$ (struktura mostkowa, praca H8) z czterema równocennymi wiązaniami kowalencyjnymi Hg-Cl

(2,625 Å). W przypadku monomerów HgCl_3^- w odległości równej sumie promieni vdW, $\text{Hg} \cdots \text{Cl} = 4,27 \text{ Å}$ pełna optymalizacja geometrii doprowadziła do ich całkowitej separacji. Podobne obliczenia wykonałem dla rozpuszczalników o różnym stopniu polarności, które symulowały polaryzowalne środowisko kryształu. Nawet, gdy początkowo oba aniony były oddalone od siebie o $4,27 \text{ Å}$, to w polarnym środowisku zbliżają się do siebie tworząc ułożony w stos dimer (Rysunek 15A). Proces ten okazał się nieznacznie egzotermiczny w wodzie ($\epsilon = 78,4$), w przybliżeniu termoneutralny w etanolu ($\epsilon = 24,9$), ale całkowicie endoenergetyczny w benzenie ($\epsilon = 2,3$). Następnie, w celu powiązania energetyki tworzenia kompleksu z typami oddziaływań, przeprowadziłem podział energii oddziaływania na składowe. Obliczenia przeprowadziłem w środowisku o wysokiej stałej dielektrycznej (woda, $\epsilon = 78,4$). Otrzymane wyniki pokazały, że czynniki odpychające (człon elektrostatyczny i odpychanie Pauliego) są przewyżczone przez dwa człony: polaryzację i dyspersję. Szczególnie istotny okazał się człon polaryzacyjny, którego wartość stanowiła 91% całkowitej energii przyciągania. Interesujące jest to, że w wodzie dimer wykazuje stabilność, mimo że monomery są oddalone od siebie bardziej niż ma to miejsce w ciele stałym. Odległości międzycząsteczkowe $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ wynoszą $3,616 \text{ Å}$ (woda), co jest wartością znacznie większą niż $3,040 \text{ Å}$ w kryształach. Wykonana analiza AIM gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań wykazała, że są one mniejsze ($\rho = 0,007 \text{ j.at.}$) niż te obliczone dla geometrii ciała stałego ($\rho = 0,022 \text{ j.at.}$). Energia oddziaływania dimeru w geometrii kryształu wynosi $+7 \text{ kcal/mol}$ (woda), czyli jest to oddziaływanie odpychające, nawet w ośrodku polarnym. Innymi słowy, pomimo obecności dwóch silnych wiązań niekowalencyjnych $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$, dwa jony HgCl_3^- nie są w stanie zbliżyć się tak blisko, nawet w wysoce polarnym środowisku przy braku sił upakowania w sieci krystalicznej. Ponieważ odległość $\text{Hg} \cdots \text{Cl}$ w wodzie wynosi $3,616 \text{ Å}$, a energia wiązania przy tej odległości wynosi tylko $-1,4 \text{ kcal/mol}$, pozostaje pytanie o strukturę w kryształach, gdzie obie jednostki są znacznie bliżej siebie ($3,04 \text{ Å}$). Aby ocenić efekt stabilizujący wynikający z obecności wielu podjednostek w strukturze polimerycznej, obliczyłem energie modeli (w geometrii ciała stałego) złożonych z większej liczby monomerów. Okazało się, że układy tego typu nie wykazywały większej stabilności. W wykonanych badaniach wykorzystałem modelowe dimery jonów MX_3^- gdzie $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Obliczenia struktur geometrycznych, parametrów energetycznych wykonałem dla próżni oraz dla rozpuszczalników o różnej wartości stałej dielektrycznej: woda, etanol i benzen. Wykazałem, że struktury mostkowe ($\text{M}_2\text{X}_6^{2-}$) są obecne we wszystkich badanych środowiskach, podczas gdy struktury typu stos $(\text{MX}_3^-)_2$ tylko w roztworach. Ponadto, zarówno w etanolu jak i w wodzie wraz ze wzrostem rozmiaru halogenu występuje większa preferencja struktury stosu, dimer $(\text{HgI}_3^-)_2$ wykazuje największą preferencję dla struktury stosu. Większa egzotermiczność tworzenia kompleksów o geometrii stosu dla HgX_3^- jest zgodna

z wynikami badań dostępnymi w bazie CSD, gdzie tylko atom Hg angażuje się w układy tego rodzaju. Zmiana rozpuszczalnika z etanolu na bardziej polarny (woda) wzmacnia stabilizację geometrii stosu. Oddziaływanie $M \cdots X$ ma bardzo mały wpływ na długości wewnątrzcząsteczkowych wiązań M-X (bliskie sumie promieni kowalencyjnych odpowiednich atomów). Natomiast obliczone odległości $M \cdots X$ między podjednostkami są o ponad 1 Å dłuższe od wiązań wewnętrznych i nieco krótsze niż suma ich promieni vdW (ok 90%). W strukturach typu stos człon elektrostatyczny ma charakter silnie odpychający, co nie jest zaskakujące w świetle znacznego zbliżenia obu anionów. Wykazałem, że to składowa polaryzacyjna głównie odpowiada za przyciąganie, z małym udziałem dyspersji. Zmniejszenie polarności rozpuszczalnika z wody na etanol nie zmienia w sposób jakościowy wyników dekompozycji energii oddziaływania. Biorąc pod uwagę porównywalne energie struktur typu stos oraz struktur mostkowych w rozpuszczalniku (do 9 kcal/mol), w którym występują obie formy, naturalnym jest pytanie o proces, który przekształca jedną strukturę w drugą. Przykładowo w wodzie, transformacja $Zn_2Cl_6^{2-}$ z układu mostkowego do ułożonego w stos dimeru $(ZnCl_3^-)_2$ związana jest z pokonaniem bariery energetycznej wynoszącej 15 kcal/mol. Natomiast, ta sama przemiana dla $Hg_2Cl_6^{2-}$ ma charakter egzoenergetyczny, ponieważ ułożony w stos dimer jest o 5 kcal/mol bardziej stabilny. Niemniej istnieje niewielka bariera energetyczna (2 kcal/mol), którą układ musi pokonać, aby ta przemiana nastąpiła. Podsumowując, w miarę jak atom M staje się coraz większy, przemiana: mostek \rightarrow stos, zmienia się z endoenergetycznej na egzoenergetyczną, a bariera znacząco maleje. Zastąpienie wodnego rozpuszczalnika etanolem obniża barierę przejścia dla dwóch lżejszych cynkowców, ale podnosi barierę dla $(HgCl_3^-)_2$, chociaż przejście z mostka do stosu staje się bardziej egzoenergetyczne. Diagramy uzyskane metodą AIM ułożonych w stos dimerów, pokazują w każdym przypadku wyraźne ścieżki wiązań $M \cdots X$ między jonami MX_3^- . Gęstość elektronowa w punkcie krytycznym wiązania $M \cdots X$ jest mniejsza od 0,01 j.at. co w połączeniu z dodatnimi wartościami laplasjanu gęstości i bardzo małymi wartościami całkowitej energii w punkcie krytycznym wiązania pozwoliło sklasyfikować te wiązania jako niekowalencyjne. Wyniki opisane we wcześniejszych pracach wykazały, że oddziaływanie dwóch anionów ma w próżni charakter metastabilny. W celu stabilizacji układu konieczne jest przewycięzenie silnego odpychania kulombowskiego pomiędzy anionami. Taka możliwość występuje w obecności polarnego medium, w którym układ zyskuje na stabilności a parametry energetyczne mają wartości mniejsze od zera.

Wyniki badań dotyczące siły i charakteru oddziaływań anionów jednoujemnych zwróciły moją uwagę badawczą na aniony dwuujemne. We współpracy z kanadyjskim badaczem dr. Thierryem Maris z Wydziału Chemii Uniwersytetu w Montrealu analizowaliśmy kryształ w którym motyw strukturalny dimerów $(PdCl_4^{2-})_2$ wskazywał na występowanie oddziaływań pomiędzy podjednostkami

tetrachloropalladanów(II), prace H9 i H10. Spośród struktur krystalicznych zawierających Pd [90, 100–110], część z nich jest interesująca również z powodów ich właściwości: potencjalne działanie przeciwnowotworowe, antymetastatyczne czy promieniochronne [101, 111]. Ponieważ monomer PdCl_4^{2-} jest płaski, pojawia się możliwość występowania dziury π nad atomem Pd, o potencjale elektrostatycznym dodatnim lub znacznie mniej ujemnym niż potencjał otaczający resztę anionu. Chociaż wiązania przez dziurę π pomiędzy anionami nie zostały wcześniej zaobserwowane dla palladu, to do analizy tego typu układów skłoniły nas wcześniejsze doniesienia literaturowe oraz wyniki badań własnych dotyczące oddziaływań w układach anionowych, które obejmują grupy: 12. (cynkowce), 2. (metale ziem alkalicznych), 13. (borowce), 15. (azotowce) i 18 (gazy szlachetne) [62, 63, 112–114]. Analiza wzajemnej orientacji dwóch centrów PdCl_4^{2-} wykazała, że atom Cl jednej jednostki leży bezpośrednio nad Pd sąsiedniej, z odległością $\text{Pd} \cdots \text{Cl}$ wynoszącą 3,181 Å, zatem mniejszą niż sumą promieni vdW (3,97 Å) obu atomów. Przyciągające oddziaływanie dwóch anionów musi pokonać odpychanie

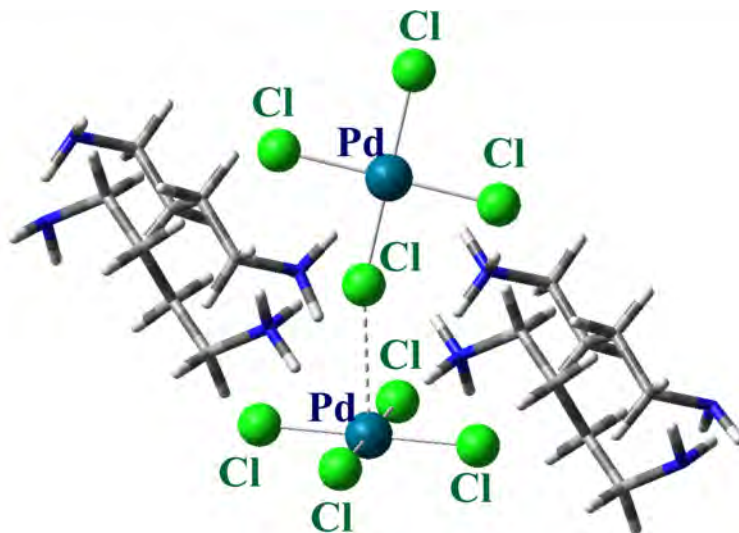


Rysunek 17: Motyw strukturalny $[\text{NH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2\text{]}_4[\text{PdCl}_4\text{]}_2$ w cieple stałym: dla przejrzystości pominięto wiązania wodorowe. Kolory atomów: Pd – ciemnozielony, Cl – jasnozielony, N – niebieski, C – szary, H – biały.

elektrostatyczne, a wartość $V_{s,max}$ akceptora gęstości elektronowej może być wskazówką mówiącą o sile tego oddziaływania. Obliczona wartość maksimum molekularnego potencjału elektrostatycznego dla tetrachloropalladatu(II) wynosi -190,6 kcal/mol i ulokowana jest nad atomem palladu każdego dianionu. Energia oddziaływania pomiędzy parą jednostek PdCl_4^{2-} , w geometrii kryształu wynosi +212 kcal/mol. Jak wykazałem wcześniej (praca H6) obecne w sieci przeciwjony pomagają rozproszyć ujemny ładunek monomerów. Podobny efekt zaobserwowano dla układu badanego w pracy H9, gdzie zachowano geometrię ciała stałego i uwzględniono parę odpowiednich przeciwjonów diaminowych ($[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]^+$) przypadających na każdy PdCl_4^{2-} (Rysunek 17). Potencjał dziury π (Pd) zmienił się o 140 kcal/mol i wzrósł do -54,8 kcal/mol. Podobnej zmianie uległa wartość

$V_{s,min}$ związana z gęstością elektronową donora (atomy Cl). Wartość $V_{s,min}$ wzrasta z -202 kcal/mol w izolowanym PdCl_4^{2-} do -70 kcal/mol w trimerze. Wykazałem, że ten wzrost nie jest zatem artefaktem wyboru konkretnej izopowierzchni gęstości elektronowej. Co ważniejsze, uwzględnienie przeciwjonów zmieniło energię oddziaływania na ujemną (-100,4 kcal/mol). Rozkład energii oddziaływania wykazał, że o ile składowa elektrostatyczna izolowanej pary anionów PdCl_4^{2-} była odpychająca (+220 kcal/mol), to stała się przyciągająca w obecności przeciwjonów (-66 kcal/mol). Analiza metodą AIM heksameru wykazała, istnienie oddziaływania Pd \cdots Cl pomiędzy jonami PdCl_4^{2-} , z wartością $\rho_{BCP}=0,015$ j.at., typową dla oddziaływań niekowalencyjnych. Dodatkowo dimer $[(\text{PdCl}_4^{2-})_2]^{4-}$ tworzy szereg wiązań wodorowych NH \cdots Cl, CH \cdots Cl ale dla większości z nich $\rho_{BCP} < 0,015$ j.at. Wykazałem, że polarne środowisko tworzone przez przeciwjony wywiera zasadniczy wpływ stabilizujący na oddziaływania między anionami w sieci krystalicznej. Wpływ ten związany jest przede wszystkim z wzajemną neutralizacją ładunku jonów oraz przez tworzenie dodatkowych wiązań niekowalencyjnych. Wśród tych ostatnich na pierwszy plan wysuwają się wiązania wodorowe. W pracy (H10) podjąłem próbę oszacowania wpływu obecnych w strukturze krystalicznej wiązań wodorowych na oddziałujące układy dianionowe. Do badań wybrałem dimer tworzony przez tetrachloropalladany(II) wraz z otaczającymi go dikationowymi alkilodiaminami (Rysunek 18). Energia oddziaływania pary PdCl_4^{2-} w geometrii ciała stałego wynosi +212 kcal/mol, co jest zrozumiałe ze względu na wysokie ujemne wartości $V_{s,max}$ (Pd) i $V_{s,min}$ (Cl) monomeru wynoszące odpowiednio -371 kcal/mol i -387 kcal/mol. Następnie do układu dwóch anionów $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ stopniowo dodawałem modele przeciwjonów różniące się wielkością, zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych oraz ładunkiem.

Wpływ charakteru liganda na stabilizację oddziaływań $(\text{PdCl}_4)^{2-} \cdots (\text{PdCl}_4)^{2-}$ badałem przez porównanie rzeczywistej formy $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+)$ występującej w kryształach z prostymi kationami takimi na przykład jak K^+ czy Ca^{2+} . Analizowałem między innymi wpływ całkowitego ładunku ligandów neutralnych: $(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2, \text{NH}_3$ i Ar), przeciwjonów o formalnym ładunku +1: $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2^+, \text{NH}_4^+, \text{K}^+)$ i +2: $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^{2+}, \text{Ca}^{2+})$. Dodatkowo, aby oszacować efekty oddziaływania czysto elektrostatycznego, ligandy zastąpiłem ładunkami punktowymi, niezdolnymi do przyjęcia ładunku od którejkolwiek z uczestniczących w oddziaływaniu podjednostek lub zaangażowania się w jakiejkolwiek wiązania niekowalencyjne. Każdy atom liganda organicznego zastąpiono przypisanym mu ładunkiem naturalnym położonym w pozycji jaką dany atom zajmował w kompleksie. Wykazałem, że atomy Ar zasadniczo nie mają wpływu na energię odpychania pomiędzy dwoma anionami PdCl_4^{2-} , zmniejszając ją jedynie o 3 kcal/mol. W przypadku dwóch pozostałych ligandów obojętnych, ten efekt jest większy i dochodzi do 55 kcal/mol dla $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$. Podobny zakres zmian obserwowany



Rysunek 18: Motyw strukturalny $[\text{NH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2]_4[\text{PdCl}_4]_2$ w ciele stałym: dla przejrzystości pominięto wiązania wodorowe. Kolory atomów: Pd – ciemnozielony, Cl – jasnozielony, N – niebieski, C – szary, H – biały.

jest dla składowej elektrostatycznej całkowitej energii oddziaływania. W każdym przypadku jednak obliczone wartości są wyraźnie dodatnie. Obecność atomów Ar zmniejsza ujemną wartość $V_{s,max}$ (dziura π), z -371 do -184 kcal/mol. Jednak największa zmiana obserwowana jest ponownie dla diaminowego liganda organicznego ($V_{s,max} = -162$ kcal/mol). Zmiany wartości $V_{s,min}$ mają podobny zakres i trend. Wykazałem, że atomy Ar nie absorbują ujemnego ładunku anionów PdCl_4^{2-} , pozostawiając ich całkowity ładunek na poziomie -2,00 e. Natomiast cząsteczki NH_3 i ligandy organiczne $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ absorbują niewielką ilość gęstości elektronowej dianionów PdCl_4^{2-} powodując zmniejszenie sumarycznego ładunku tetrachloropalladanu(II) odpowiednio do -1,96 e i -1,92 e. Pole ładunków liganda organicznego wykazuje wprawdzie efekt stabilizujący parę dianionów PdCl_4^{2-} , ale mniejszy niż w przypadku rzeczywistego liganda. Zastąpienie czterech ligandów neutralnych monokationami powoduje, zmianę charakteru oddziaływania na egzotermiczny, z ujemnymi wartościami E_{int} . Obecność kationów silnie zmniejsza ujemne wartości $V_{s,max}$ i $V_{s,min}$, w obu przypadkach wynoszą one mniej niż -80 kcal/mol. Zmiany te są częściowo odpowiedzialne za ujemne wartości energii oddziaływania oraz składowej elektrostatycznej, wynoszące od -94 do -111 kcal/mol. Ponadto monokationy powodują większe niż w przypadku ligandów obojętnych, obniżenie formalnego ładunku PdCl_4^{2-} (z -2,00 e do -1,80 e w przypadku NH_4^+). Z kolei ligandy dikationowe, jeszcze wyraźniej promują asocjację egzoenergetyczną. Zarówno w przypadku Ca^{2+} , jak i dikationów $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^{2+}$, wartości E_{int} przyjmują wartości poniżej -120 kcal/mol. Analiza układów w polu ładunków punktowych (formalny ładunek +2), promuje ujemną wartość E_{int} (-108 kcal/mol). Interesujące jest to, że chociaż ligand organiczny powoduje,

że zarówno $V_{s,max}$ jak i $V_{s,min}$ są bardziej ujemne, to jednak całkowity człon elektrostatyczny ma charakter bardziej przyciągający w porównaniu z Ca^{2+} . Dodatkowo, w przypadku dikationów, składowa elektrostatyczna znacznie odbiega od całkowitej E_{int} . Te dwie wielkości różnią się o około 60-80 kcal/mol. Podsumowując zmiana monokationu K^+ na dikation Ca^{2+} sprawia, że E_{int} jest bardziej ujemna. Podobny efekt następuje w przypadku przeciwjonu organicznego, natomiast E_{elec} , staje się znacznie mniej ujemna. Porównując ligandy organiczne, zmiana w kierunku mniej ujemnego członu elektrostatycznego jest zgodna w trendzie z wartościami $V_{s,max}$. Pomimo mniejszej liczby dikationów Ca^{2+} przypadających na $PdCl_4^{2-}$, znacznie lepiej redystrybuują ujemny ładunek dianionów palladanowych(II) niż jony K^+ , obniżając ich ładunek do -1,73 e. Energia oddziaływania pomiędzy dwiema podjednostkami tetrachloropalladanowymi(II) w sieci krystalicznej nie jest spowodowana wyłącznie wiązaniem $Pd \cdots Cl$. Komponent elektrostatyczny obejmuje nie tylko centralny $PdCl_4^{2-}$, ale także przyłączone do niego ligandy. Człony polaryzacyjny i dyspersyjny angażują chmury elektronowe całych molekuł. Ponadto dochodzi szereg wiązań niekowalencyjnych, np.: $N-H \cdots Cl$ czy też wiązania $NH \cdots N-H$ między ligandami. Liczba możliwych oddziaływań dodatkowych rośnie wraz z wielkością liganda. Analiza metodą AIM pozwoliła zidentyfikować oraz scharakteryzować tego typu oddziaływania w badanych układach. Predykatory AIM takie jak gęstość elektronowa w punkcie krytycznym wiązania (ρ_{BCP}) czy też gęstość energii potencjalnej (V) w BCP stanowią markery siły poszczególnych oddziaływań. W ocenie energii poszczególnych wiązań wykorzystałem wcześniej opisaną w literaturze zależność, łączącą energię wiązania niekowalencyjnego z gęstością energii potencjalnej (V): $E = \frac{1}{2} \cdot V$ [115]. Obliczona na podstawie V energia oddziaływania (E_{int}) wiązania $Pd \cdots Cl$ to około 3 kcal/mol. Oddziaływanie $Pd \cdots Cl$ jest zatem tylko jednym z elementów stabilizujących układ $PdCl_4^{2-} \cdots PdCl_4^{2-}$ w ciele stałym. Wyniki analizy AIM sugerują, że suma innych niekowalencyjnych oddziaływań przewyższa ten podstawowy składnik. Wykazałem też wyraźny wzrost roli tych oddziaływań przechodząc od monoatomowych ligandów takich jak Ar i K^+ , przez małe ligandy tworzące wiązania wodorowe (NH_3 i NH_4^+), kończąc na ligandach organicznych. Podsumowując, zdolność przeciwjonów do stabilizacji oddziaływania anion \cdots anion w sieci krystalicznej jest efektem dwóch czynników. Po pierwsze jest przede wszystkim spowodowana ich wpływem na właściwości donorowo-akceptorowe anionowych monomerów (w ujęciu elektrostatycznym wyrażone przez zmniejszenie $V_{s,max}$), a dodatkowo tworzy sieć wiązań wodorowych z $PdCl_4^{2-}$ działających także jako spoiwo pomiędzy jednostkami anionowymi.

4.3.6 Najważniejsze osiągnięcia

Mój dorobek naukowy istotnie poszerza zakres wiedzy dotyczący oddziaływań układów anionowych. Znaczna część badanych przeze mnie zagadnień została ujęta w literaturze po raz pierwszy. Za pomocą metod obliczeniowych szczegółowo scharakteryzowałem oddziaływanie wybranych układów neutralnych i anionowych w fazie gazowej, rozpuszczalnikach o różnej wartości stałej dielektrycznej oraz w ciele stałym. Opisałem metastabilność badanych układów w fazie gazowej. Wykazałem wpływ polarnych rozpuszczalników na trwałość termodynamiczną układów anion···anion oraz rolę poszczególnych komponentów energii oddziaływania w stabilizacji badanych układów. Wskazałem także czynniki zapewniające trwałość układów anionowych w ciele stałym. Opisałem rolę parametru $V_{s,max}$, jako wskaźnika właściwości akceptorowych kwasów Lewisa. Do moich najważniejszych osiągnięć naukowych ww. cyklu publikacji zaliczam:

1. Opisanie metastabilnego charakteru anionowych kompleksów kwasów Lewisa z jodem cyjankowym. Kompleksy azotowców (ZCl_4^- ; $Z=P, As, Sb$), borowców ($TrCl_4^-$; $Tr=Al, Ga, In, Tl$), berylowców (MCl_3^- ; $M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$) oraz cynkowców (MCl_3^- ; $M=Zn, Cd, Hg$) tworzą z jodem CN^- metastabilne układy w fazie gazowej. Dla wszystkich badanych układów, dysocjacja dimeru jest energetycznie korzystna, ale ograniczona barierą energetyczną. W każdym opisanym przypadku, silnie endotermiczny (dodatnie wartości energii wiązania, E_{bin}) proces tworzenia kompleksów jest w dużej mierze powiązany z deformacją izolowanego kwasu Lewisa do geometrii, którą przyjmuje w kompleksie. Podział energii oddziaływania wykazał, że w przypadku kompleksów berylowców wartości składowej elektrostatycznej, wahają się od lekko przyciągających ($M=Be, Mg$) do lekko odpychających ($M=Ca, Sr, Ba$). Dla kompleksów borowców, azotowców i cynkowców składowa elektrostatyczna przyjmowała ujemne wartości w fazie gazowej.
2. Opisanie stabilizującej roli jaką wywiera polarny rozpuszczalnik na oddziaływanie typu anion···anion. Obecność polarnego środowiska w większości przypadków powoduje, że proces dimeryzacji podjednostek obojętnych i anionowych staje się wyraźnie egzoenergetyczny. Wartości energii oddziaływania oraz energii wiązania przyjmują wartości mniejsze od zera. Ponadto wzrost polarności rozpuszczalnika wzmaga egzotermiczny charakter tworzenia kompleksów. Podział energii oddziaływania uwzględniający obecność rozpuszczalnika wskazuje na zmianę charakteru członu elektrostatycznego na odpychający, przy jednoczesnym dużym wzroście stabilizującej roli energii polaryzacji. Dla dimerów $(MX_3^-)_2$ gdzie $M=Zn, Cd, Hg$ a $X=Cl, Br, I$; wzrost ten jest zgodny ze wzrostem promienia atomu metalu. Dla atomów fluorowców trend jest odwrotny. Względem

stabilizującej roli energii polaryzacji, wartości członu elektrostatycznego zmieniają się w odwrotnym trendzie. Destabilizująca rola oddziaływania kulombowskiego maleje wraz ze wzrostem atomu fluorowca i rośnie wraz z rozmiarem cynkowca.

3. Scharakteryzowanie sił determinujących oddziaływania wybranych układów anionowych w ciele stałym oraz wykazanie dominującej roli oddziaływania elektrostatycznego w stabilizacji układów typu anion...anion w kryształach. Oddziaływanie podjednostek anionowych musi przewyciężyć silne odpychanie kulombowskie pomiędzy dwoma anionami. Taki efekt jest osiągany w obecności polarnego środowiska w postaci rozpuszczalnika o wysokiej stałej dielektrycznej lub w obecności występujących w ciele stałym przeciwjonów. Obecność tych ostatnich ułatwia rozproszenie ujemnego ładunku podjednostek anionowych co manifestuje się między innymi wyraźnym wzrostem wartości $V_{s,max}$ akceptora gęstości elektronowej oraz zmianą charakteru składowej elektrostatycznej z odpychającego na przyciągający. Co w głównej mierze powoduje, że energia oddziaływania układu przyjmuje wartości mniejsze od zera. Efekt ten został potwierdzony obliczeniami z wykorzystaniem modeli przeciwjonów, w których w pozycjach atomów zostały umieszczone odpowiednie ładunki punktowe. Oba podejścia (uwzględnienie przeciwjonów oraz w obliczenia w polu ładunków atomów ligandów) dostarczyły zgodnych wyników jakościowych i ilościowych. Co potwierdza dominujący wpływ przeciwjonów na komponent elektrostatyczny zapewniający trwałość układów anionowych.
4. Opisanie roli wiązań wodorowych w stabilizacji oddziaływań wybranych układów anionowych w ciele stałym, stanowiących dodatkowy, ale mniej istotny, względem komponentu elektrostatycznego, czynnik stabilizujący oddziaływania typu anion...anion w kryształach. Dla wybranych układów badano parametry energetyczne w układzie rzeczywistym i układach modelowych, w których przeciwjony zastępowano ligandami obojętnymi i kationowymi o różnej zdolności kompensacji ładunku układu anionowego oraz różnej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych. Wykazano, że jakkolwiek wiązania wodorowe stanowią spoiwo stabilizujące podjednostki anionowe to ich rola nie jest wiodąca a stanowi jedynie uzupełnienie komponentu elektrostatycznego w stabilizacji układów anionowych w ciele stałym.
5. Wykazanie wpływu deformacji struktury geometrycznej kwasów Lewisa na wzrost wartości maksimum MEP, na przykładzie anionowych kwasów Lewisa: TrCl_4^- (Tr=Al, Ga, In, Tl), MCl_3^- (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) oraz MCl_3^- (M=Zn, Cd, Hg). Dla wszystkich badanych anionowych kwasów Lewisa wartość parametru $V_{s,max}$ odpowiadająca dziurze σ lub π była mniejsza od zera

(z wyjątkiem cięższych berylowców: Ca, Sr, Ba). W każdym z analizowanych układów, wymuszona wiązaniem jonu cyjankowego deformacja geometrii kwasu Lewisa, skutkowałą wzrostem wartości $V_{s,max}$ względem izolowanej cząsteczki kwasu.

Zarówno w przypadku układów obojętnych jak i układów anionowych zaobserwowano wzrost wartości potencjału elektrostatycznego V obliczonego w pozycji atomu donorowego zasady Lewisa względem wartości $V_{s,max}$ izolowanej molekuly (obliczonej na izopowierzchni gęstości elektronowej $\rho=0,001$ j.at.).

5 Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Prace przedstawione do oceny w ramach cyklu habilitacyjnego zostały zrealizowane we współpracy z: Prof. S. Scheinerem, z Wydziału Chemii i Biochemii, Stanowego Uniwersytetu Utah, Stany Zjednoczone oraz z Dr. Thierry Maris z Wydziału Chemii, Uniwersytetu w Montrealu, Québec, Kanada.

Prace, które stanowią cykl przedstawiony do oceny w ramach postępowania habilitacyjnego powstały w latach 2020-2022. ze względu na warunki sanitarne związane z pandemią SARS-CoV2 współpraca z badaczami z ośrodków zewnętrznych odbywała się za pomocą narzędzi teleinformatycznych. Oświadczenia potwierdzające współpracę z autorami prac cyklu habilitacyjnego przedstawiono w osobnym załączniku (załącznik 6).

W czasie całej mojej aktywności badawczej współpracowałem również z badaczami z (numeracja prac na podstawie załącznika 3):

- Wydział Chemii, Uniwersytet Stanowy, Idaho, Stany Zjednoczone (P19)
- Wydziału Chemii, Uniwersytetu Leuven, Leuven, Belgia (P28, P30, P31)
- Instytutu Fizyki Półprzewodników, Kijów, Ukraina (P33)
- Wydział Fizyki, Uniwersytet Annamalai, Indie (P26)
- Wydział Chemii, Uniwersytet Annamalai, Indie (P26)
- Instytutu Fizyki, PAN, Warszawa (P16)
- Wydziału Chemii, Uniwersytety Jagiellońskiego, Kraków (P20)
- Instytutu Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Kielce (P14)

- Instytutu Chemii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Jana Długosza, Częstochowa (P24, P32)
- Wydziału Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz (P7)
- Wydziału Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław (P7, P21, P22, P25)
- Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, Wrocław (P7, P14, P17, P19)
- Wydziału Zarządzania, Politechnika Wrocławska, Wrocław (P7)
- Wydziału Ochrony Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wrocław (P17)

6 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

6.1 Osiągnięcia dydaktyczne i popularyzujące naukę

1. Do moich osiągnięć dydaktycznych mogę zaklasyfikować prowadzenie zajęć laboratoryjnych oraz audytoryjnych dla studentów Wydziału Chemicznego Politechniki wrocławskiej z zakresu chemii ogólnej, chemii nieorganicznej, chemii analitycznej. Dotychczas prowadziłem następujące kursy dydaktyczne:
 - Chemia ogólna (ćwiczenia obliczeniowe)
 - Podstawy chemii nieorganicznej (ćwiczenia obliczeniowe)
 - Podstawy chemii nieorganicznej (laboratorium)
 - Chemia nieorganiczna (laboratorium)
 - Podstawy chemii analitycznej (laboratorium).

Byłem promotorem prac magisterskich na studiach jednolitych (5 letnich) oraz prac dyplomowych na studiach II stopnia (sześcioro studentów).

2. Pełnię funkcję merytorycznego koordynatora przedmiotu Podstawy chemii nieorganicznej – laboratorium (kurs obowiązkowy dla studentów studiów stacjonarnych i stopnia na kierunku kształcenia Biotechnologia, Chemia/Chemia i analityka przemysłowa, Inżynieria materiałowa, Inżynieria chemiczna i procesowa, Technologia chemiczna).
3. Przygotowałem skrypt do zajęć laboratoryjnych z zakresu chemii ogólnej i nieorganicznej pt: „Ćwiczenia laboratoryjne w chemii nieorganicznej” Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego

Funduszu Społecznego, PWr, Wrocław, 2012

URL: <https://www.dbc.wroc.pl/publication/16240>

(data dostępu 07.07.2022r.).

4. W roku 2014 zająłem 1. miejsce w konkursie Samorządu Studenckiego „Najlepszy prowadzący na Wydziale Chemicznym” w grupie „doktorzy”.
5. W roku 2015 zająłem 1. miejsce w konkursie Samorządu Studenckiego „Najlepszy prowadzący na Wydziale Chemicznym” w grupie „pozostali nauczyciele” (nie profesorowie).
6. Aktywnie uczestniczyłem w projekcie” Młody chemik eksperymentuje na Politechnice Wrocławskiej”, projekt realizowany przez Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej w Partnerstwie ze Stowarzyszeniem na Rzecz Ekologii Humanistycznej EKOS. Projekt współfinansowany jest ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego wyrównywania szans dla uczniów szkół podstawowych, gimnazjalnych i średnich usytuowanych na wsiach i małych miejscowościach. W latach 2019-2021 (cztery semestry) prowadziłem zajęcia laboratoryjne z zakresu chemii ogólnej, nieorganicznej i analitycznej.
7. W ramach współpracy Politechniki Wrocławskiej z wrocławskimi szkołami średnimi prowadziłem zajęcia pozalekcyjne:
 - lata 2013-2014: wykłady, zajęcia laboratoryjne z jakościowej chemii nieorganicznej oraz ćwiczenia rachunkowe z chemii ogólnej i nieorganicznej dla uczniów LO Nr VII we Wrocławiu,
 - lata 2011-2012: wykłady oraz zajęcia laboratoryjne z jakościowej chemii nieorganicznej dla uczniów LO Nr III we Wrocławiu,
 - lata 2008-2009: opracowanie i prowadzenie zajęć (wykłady, zajęcia audytoryjne) z wybranych zagadnień z chemii ogólnej i nieorganicznej z wykorzystaniem elementów e-learningu dla uczniów LO Nr VII we Wrocławiu,
 - rok 2007 zajęcia laboratoryjne z jakościowej chemii nieorganicznej dla uczniów LO Nr XI we Wrocławiu.
8. Pełniłem funkcję sekretarza naukowego Centrum Doskonałości “Sol-Gel Materials and Nanotechnology Center of Excellence” (SGM&N), koordynator: prof. Krzysztof Maruszewski, zakres działalności: technika zol-żel, materiały zol-żelowe, proszki magnetyczne, czujniki optyczne. Centrum powstało w ramach 5. Programu Ramowego UE przy Wydziale Mechanicznym PWr, 01.2003-01.2004,

9. Brałem udział w przygotowaniu ekspozycji Centrum Centrum Doskonałości “Sol-Gel Materials and Nanotechnology Center of Excellence (SGM&N)”, na 75. Targach Technologii Przemysłowych i Dóbr Inwestycyjnych, Poznań, 09.06-12.06.2003r.
10. Brałem udział w IV Dolnośląskich Prezentacjach Edukacyjnych TARED’98, 11.03-14.03.1998, Wrocław.

6.2 Informacja o osiągnięciach organizacyjnych

1. Jestem członkiem Rady Zakładowej ZNP w Politechnice Wrocławskiej (kadencja 2019-2024)
2. Jestem przedstawicielem ZNP w senackiej komisji ds. Nauki i Współpracy Politechniki Wrocławskiej (2020-2024)
3. Jestem członkiem Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (kadencja 2021-2024), jako elekcyjny przedstawiciel grupy adiunktów.
4. Jestem członkiem komisji egzaminów dyplomowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na studiach I-stopnia na rok akademicki 2021/2022,
5. Jestem członkiem komisji egzaminów dyplomowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na studiach II-stopnia na rok akademicki 2021/2022,
6. Odbyłem szkolenie „W świecie różnorodnych możliwości” z zakresu pracy z osobami z niepełnosprawnościami. Szkolenie realizowane było 09.02.2022 r. w ramach projektu „Politechnika nowych szans”, który jest współfinansowany przez Unię Europejską, Europejski Fundusz Społeczny, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój.
7. Zostałem wyróżniony nagrodą Rektora Politechniki Wrocławskiej w uznaniu wyróżniającego wkładu w działalność Uczelni (nagroda za rok 2021).

Literatura

- (1) Moore, T. S.; Winmill, T. F. *Journal of the Chemical Society* **1912**, *101*, 1635–1676.
- (2) Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *Journal of the American Chemical Society* **1920**, *42*, 1419–1433.
- (3) Kumler, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 600–605.
- (4) Gordy, W. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 605–612.
- (5) Badger, R. M.; Bauer, S. H. *Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 606–607.
- (6) Badger, R. M.; Bauer, S. H. *Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 839–851.
- (7) Sutor, D. J. *Nature* **1962**, *195*, 68–69.
- (8) Krimm, S. *Science* **1967**, *158*, 530–531.
- (9) Kollman, P. A. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 1837–1842.
- (10) Kollman, P. A.; Allen, L. C. *Chemical Reviews* **1972**, *72*, 283–303.
- (11) Guthrie, F. *Journal of the Chemical Society* **1863**, *16*, 239–244.
- (12) Remsen, I.; Norris, J. F. *American Chemistry Journal* **1896**, *18*, 90–96.
- (13) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. *International Journal of Quantum Chemistry* **1992**, *44*, 57–64.
- (14) Brinck, T.; Murray, J. S.; Politzer, P. *International Journal of Quantum Chemistry* **1993**, *48*, 73–88.
- (15) Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P. *Journal of Molecular Modeling* **2007**, *13*, 291–296.
- (16) Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 7748–7757.
- (17) Murray, J. S.; Lane, P.; Politzer, P. *Journal of Molecular Modeling* **2009**, *15*, 723–729.
- (18) Murray, J. S.; Politzer, P. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 153–163.
- (19) Bader, R. F. W.; Carroll, M. T.; Cheeseman, J. R.; Chang, C. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7968–7979.
- (20) Zhang, J. R.; Wei, Y. X.; Li, W. Z.; Cheng, J. B.; Li, Q. Z. *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32*, e4367.
- (21) Jablonski, M. *Journal of Computational Chemistry* **2018**, *39*, 1177–1191.
- (22) Esrafil, M. D.; Mousavian, P. *Molecular Physics* **2018**, *116*, 388–398.

- (23) Zhang, Y.; Wang, W. Z.; Wang, Y. B. *Computational and Theoretical Chemistry* **2019**, *1147*, 8–12.
- (24) Esrafilı, M. D.; Asadollahi, S.; Mousavian, P. *Chemical Physics Letters* **2018**, *691*, 394–400.
- (25) Esrafilı, M. D.; Mousavian, P. *Molecules* **2018**, *23*.
- (26) Wu, J. Y.; Yan, H.; Zhong, A. G.; Chen, H.; Jin, Y. X.; Dai, G. L. *Journal of Molecular Modeling* **2019**, *25*, 28.
- (27) Guan, L. Y.; Mo, Y. R. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 8911–8921.
- (28) Ben Aissa, M. A.; Hassen, S.; Arfaoui, Y. *International Journal of Quantum Chemistry* **2019**, *119*, e25837.
- (29) Pascoe, D. J.; Ling, K. B.; Cockroft, S. L. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 15160–15167.
- (30) Stone, A. J. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 7005–7009.
- (31) Orlova, A. P.; Jasien, P. G. *Computational and Theoretical Chemistry* **2018**, *1139*, 63–69.
- (32) Bauza, A.; Frontera, A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2015**, *54*, 7340–7343.
- (33) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
- (34) Desiraju, G. R.; Ho, P. S.; Kloo, L.; Legon, A. C.; Marquardt, R.; Metrangolo, P.; Politzer, P.; Resnati, G.; Rissanen, K. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1711–1713.
- (35) Aakeroy, C. B.; Bryce, D. L.; Desiraju, G.; Frontera, A.; Legon, A. C.; Nicotra, F.; Rissanen, K.; Scheiner, S.; Terraneo, G.; Metrangolo, P.; Resnati, G. *Pure and Applied Chemistry* **2019**, *91*, 1889–1892.
- (36) Riley, K. E.; Hobza, P. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4*, 232–242.
- (37) Murray, J. S.; Shields, Z. P. I.; Seybold, P. G.; Politzer, P. *Journal of Computational Science* **2015**, *10*, 209–216.
- (38) Bauza, A.; Frontera, A.; Mooibroek, T. J.; Reedijk, J. *Crystengcomm* **2015**, *17*, 3768–3771.
- (39) Mooibroek, T. J. *Crystengcomm* **2017**, *19*, 4485–4488.

- (40) Novak, M.; Marek, R.; Foroutan-Nejad, C. *Chemistry-a European Journal* **2017**, *23*, 14931–14936.
- (41) Zhu, Z. D.; Wang, G. M.; Xu, Z. J.; Chen, Z. Q.; Wang, J. A.; Shi, J. Y.; Zhu, W. L. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 15106–15119.
- (42) Holthoff, J. M.; Engelage, E.; Weiss, R.; Huber, S. M. *Angewandte Chemie-International Edition* **2020**, *59*, 11150–11157.
- (43) Murray, J. S.; Politzer, P. *Chemphyschem* **2021**, *22*, 1201–1207.
- (44) Weinhold, F.; Klein, R. A. *Angewandte Chemie-International Edition* **2014**, *53*, 11214–11217.
- (45) Vondrasek, J.; Mason, P. E.; Heyda, J.; Collins, K. D.; Jungwirth, P. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9041–9045.
- (46) Vazdar, M.; Vymetal, J.; Heyda, J.; Vondrasek, J.; Jungwirth, P. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 11193–11201.
- (47) Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 1257–1288.
- (48) Fatila, E. M.; Twum, E. B.; Sengupta, A.; Pink, M.; Karty, J. A.; Raghavachari, K.; Flood, A. H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2016**, *55*, 14057–14062.
- (49) Niemann, T.; Strate, A.; Ludwig, R.; Zeng, H. J.; Menges, F. S.; Johnson, M. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 18092–18098.
- (50) Khudozhitkov, A. E.; Neumann, J.; Niemann, T.; Zaitsau, D.; Stange, P.; Paschek, D.; Stepanov, A. G.; Kolokolov, D. I.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2019**, *58*, 17863–17871.
- (51) White, N. G. *Crystengcomm* **2019**, *21*, 4855–4858.
- (52) Kass, S. R. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13098–13099.
- (53) Mata, I.; Alkorta, I.; Molins, E.; Espinosa, E. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 1421–1424.
- (54) Alkorta, I.; Mata, I.; Molins, E.; Espinosa, E. *Chemistry — a European Journal* **2016**, *22*, 9226–34.
- (55) Prohens, R.; Portell, A.; Font-Bardia, M.; Bauza, A.; Frontera, A. *Chemical Communications* **2018**, *54*, 1841–1844.
- (56) Weinhold, F. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 2035–2044.
- (57) Barbas, R.; Prohens, R.; Bauza, A.; Franconetti, A.; Frontera, A. *Chemical Communications* **2019**, *55*, 115–118.

- (58) Iribarren, I.; Montero-Campillo, M. M.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Quinonero, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 5796–5802.
- (59) Mata, I.; Alkorta, I.; Molins, E.; Espinosa, E. *Chemical Physics Letters* **2013**, *555*, 106–109.
- (60) Shokri, A.; Ramezani, M.; Fattahi, A.; Kass, S. R. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 9252–9258.
- (61) Yang, Y.; Xu, Z. J.; Zhang, Z. Y.; Yang, Z.; Liu, Y. T.; Wang, J. N.; Cai, T. T.; Li, S. J.; Chen, K. X.; Shi, J. Y.; Zhu, W. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 11988–11997.
- (62) Azofra, L. M.; Elguero, J.; Alkorta, I. *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 2207–2214.
- (63) Mata, I.; Molins, E.; Alkorta, I.; Espinosa, E. *Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 183–194.
- (64) Gogoi, A.; Dutta, D.; Verma, A. K.; Nath, H.; Frontera, A.; Guha, A. K.; Bhattacharyya, M. K. *Polyhedron* **2019**, *168*, 113–126.
- (65) Quinonero, D.; Alkorta, I.; Elguero, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 27939–27950.
- (66) Wang, G. M.; Chen, Z. Q.; Xu, Z. J.; Wang, J. N.; Yang, Y.; Cai, T. T.; Shi, J. Y.; Zhu, W. L. *Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 610–620.
- (67) Chalanchi, S. M.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Quinonero, D. *Chemphyschem* **2017**, *18*, 3462–3468.
- (68) Wang, C. W.; Fu, Y. Z.; Zhang, L. N.; Danovich, D.; Shaik, S.; Mo, Y. R. *Journal of Computational Chemistry* **2018**, *39*, 481–487.
- (69) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Molecular Physics* **1970**, *19*, 553–566.
- (70) Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931–967.
- (71) Su, P.; Li, H. *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 014102.
- (72) Guo, Y. C.; Zhuo, L. H.; Qiao, Z. P. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *22*, 134–138.
- (73) Kociok-Kohn, G.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Sudlow, A. L. *Main Group Metal Chemistry* **2014**, *37*, 11–24.
- (74) Chitnis, S. S.; Peters, B.; Conrad, E.; Burford, N.; McDonald, R.; Ferguson, M. J. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 12331–12333.

- (75) Ohta, A.; Yamashita, Y. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, *296*, 1–18.
- (76) Mohammed, V. A. T.; Muller, U. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1985**, *41*, 329–332.
- (77) Bujak, M.; Zaleski, J. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1999**, *55*, 1775–1778.
- (78) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials* **2016**, *72*, 171–179.
- (79) Linden, A.; James, M. A.; Millikan, M. B.; Kivlighon, L. M.; Petridis, A.; James, B. D. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *284*, 215–222.
- (80) Linden, A.; Petridis, A.; James, B. D. *Helvetica Chimica Acta* **2003**, *86*, 711–725.
- (81) Burford, N.; Cameron, T. S.; Conroy, K. D.; Ellis, B.; Lumsden, M.; Macdonald, C. L. B.; McDonald, R.; Phillips, A. D.; Ragona, P. J.; Schurko, R. W.; Walsh, D.; Wasylishen, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14012–14013.
- (82) Mahjoub, A. R.; Leopold, D.; Seppelt, K. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **1992**, *618*, 83–88.
- (83) Haas, A.; Pryka, M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 993–994.
- (84) James, M. A.; Knop, O.; Cameron, T. S. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1992**, *70*, 1795–1821.
- (85) Bergman, J.; Siden, J.; Maartmannmoe, K. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1607–1610.
- (86) Dos Santos, S. S.; Lang, E. S.; de Oliveira, G. M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 3081–3088.
- (87) Chadha, R. K.; Drake, J. E.; Khan, M. A. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1984**, *62*, 32–35.
- (88) Lang, E. S.; Fernandes, R. M.; Peppe, C.; Burrow, R. A.; Vazquez-Lopez, E. M. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2003**, *629*, 215–218.
- (89) Casagrande, G. A.; Raminelli, C.; Lang, E. S.; Lemos, S. D. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 492–495.
- (90) Einstein, F.; Trotter, J.; Williston, C. *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1967**, 2018–2023.

- (91) Faoro, E.; de Oliveira, G. M.; Lang, E. S.; Pereira, C. B. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, *696*, 807–812.
- (92) Biscarini, P.; Fusina, L.; Nivellini, G.; Pelizzi, G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1977**, 664–668.
- (93) Bengtsson, L. A.; Noren, B.; Stegemann, H. *Acta Chemica Scandinavica* **1995**, *49*, 391–398.
- (94) Fenn, R. H. *Acta Crystallographica* **1966**, *20*, 20–23.
- (95) Ghosh, P.; Chakravorty, A. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical Analytical Chemistry* **2013**, *52*, 1247–1250.
- (96) Grdenic, D.; Sikirica, M.; Vickovic, I. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science Crystal Engineering and Materials* **1977**, *33*, 1630–1632.
- (97) Gritsenko, V. V.; Dyachenko, O. A.; Shilov, G. V.; Lyubovskaya, R. N.; Afanaseva, T. V.; Lyubovskii, R. B.; Makova, M. K. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences-Division of Chemical Science* **1992**, *41*, 697–703.
- (98) Lobana, T. S.; Mbogo, S. A.; Mcwhinnie, W. R.; Patalinghug, W. C.; White, A. H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *390*, 29–34.
- (99) Takhirov, T. G.; Dyachenko, O. A.; Atovmyan, L. O.; Zhilyaeva, E. I.; Lyubovskaya, R. N. *Journal of Structural Chemistry* **1990**, *31*, 712–719.
- (100) Berg, R. W.; Sotofte, I. *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry* **1976**, *30*, 843–844.
- (101) Efimenko, I. A.; Churakov, A. V.; Ivanova, N. A.; Erofeeva, O. S.; Demina, L. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *62*, 1469–1478.
- (102) Maris, T.; Bravic, G.; Chanh, N. B.; Leger, J. M.; Bissey, J. C.; Villesuzanne, A.; Zouari, R.; Daoud, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1996**, *57*, 1963–1975.
- (103) Maris, T. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2008**, *64*, M208–U2006.
- (104) Olmstead, M. M.; Ginwalla, A. S.; Noll, B. C.; Tinti, D. S.; Balch, A. L. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7737–7745.
- (105) Olmstead, M. M.; Wei, P. P.; Balch, A. L. *Chemistry-a European Journal* **1999**, *5*, 3136–3142.
- (106) Olmstead, M. M.; Wei, P. P.; Ginwalla, A. S.; Balch, A. L. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 4555–4559.

- (107) Wong, M. K.; Liu, F. Z.; Kam, C. S.; Leung, T. L.; Tam, H. W.; Djurisić, A. B.; Popović, J.; Li, H. K.; Shih, K.; Low, K. H.; Chan, W. K.; Chen, W.; He, Z. B.; Ng, A.; Surya, C. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 9946–9953.
- (108) Zhou, H. W. et al. *Acs Omega* **2018**, *3*, 13960–13966.
- (109) Zouari, R.; Leger, J. M.; Maris, T.; Chanh, N. B. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1998**, *54*, 1253–1255.
- (110) Baykov, S. V.; Filimonov, S. I.; Rozhkov, A. V.; Novikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Ivanov, D. M.; Kukushkin, V. Y. *Crystal Growth Design* **2020**, *20*, 995–1008.
- (111) Efimenko, I. A.; Filimonova, M. V.; Churakov, A. V.; Ivanova, N. A.; Erofeeva, O. S.; Samsonova, A. S.; Podosinnikova, T. S.; Filimonov, A. S. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2020**, *46*, 339–349.
- (112) Mo, O.; Montero-Campillo, M. M.; Yanez, M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 1515–1521.
- (113) Navarro-Garcia, E.; Galmes, B.; Velasco, M. D.; Frontera, A.; Caballero, A. *Chemistry-a European Journal* **2020**, *26*, 4706–4713.
- (114) Wysokiński, R.; Zierkiewicz, W.; Michalczyk, M.; Scheiner, S. *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 2046–2056.
- (115) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chemical Physics Letters* **1998**, *285*, 170–173.