

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: Wojciech Piotr Ozimiński

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1994 – magister chemii, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych. Praca obliczeniowa „Zbadanie regularności zmian stałych ekranowania w molekułach pochodnych metanu metodą CHF-GIAO”. Promotorem pracy była prof. dr hab. Joanna Sadlej.

2008 – doktor nauk chemicznych, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Rozprawa „Tautomeria pięcioczłonowych pierścieni heterocyklicznych zawierających trzy heteroatomy. Badania obliczeniowe”. Promotorem pracy był prof. dr hab. Jan C. Dobrowolski.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

1994 - 1995: studia doktoranckie w pracowni oddziaływań międzycząsteczkowych Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

1995 - 2003: informatyk/administrator sieci komputerowej, Narodowy Instytut Leków

2003 - 2004: kierownik działu informatyki, Narodowy Instytut Leków

2004 - 2008: asystent, Pracownia Metod Teoretycznych i Obliczeń, Narodowy Instytut Leków

2009 - do chwili obecnej: adiunkt, Pracownia Metod Teoretycznych i Obliczeń, Narodowy Instytut Leków

2008 - 2012: wykonawca obliczeń w projekcie ACSEPT, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.

2009 - 2011: wykładowca, Wyższa Szkoła Ekologii i Zarządzania.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Cykl publikacji: „**Wpływ oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych na aromatyczność i właściwości elektronowe wybranych układów nienaprzemiennych**”

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

Dane dotyczące współczynnika Impact Factor (2011) pochodzą z bazy Journal Citation Reports ISI Web of Knowledge

H1. T. M. Krygowski, **W. P. Oziminski**, M. Palusiak, P. W. Fowler, A. D. McKenzie, Aromaticity of substituted fulvene derivatives: substituent-dependent ring currents, Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 10740-10745. IF=3.573

H2. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, P. W. Fowler, A. Soncini, Aromatization of Fulvene by Complexation with Lithium, Org. Lett. 2010, 12, 4880-4883. IF=5.862

H3. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, Natural Bond Orbital approach to the transmission of substituent effect through the fulvene and benzene ring systems, J. Mol. Model. 2011, 17, 565-572. IF=1.797

H4. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, Aromatization of rings of fulvene and heptafulvene due to the through space interactions in [34]3,4,6,6-fulvene-4,5,8,8-heptafulvene-cyclophane, Comput. Theoret. Chem. 2011, 965, 240-243. IF=1.437

- H5. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, Effect of aromatization of the ring on intramolecular H-bond in 3-hydroxy-4-formyl derivatives of fulvene, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 510, 53-56. IF=2.337
- H6. T. M. Krygowski, **W. P. Oziminski**, M. K. Cyrański, Aromatic character of heptafulvene and its complexes with halogen atoms, *J. Mol. Model.* 2012, 18, 2453–2460. IF=1.797
- H7. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, S. Noorizadeh, Aromaticity of pentafulvene's complexes with alkaline metal atoms, *Struct. Chem.* 2012, 23, 931–938. IF=1.846
- H8. **W. P. Oziminski**, Structural motifs, thermodynamic properties, bonding and aromaticity of sandwich complexes formed by alkaline earth metals with pentafulvene. A theoretical approach, *J. Organomet. Chem.* 2012, 708-709, 10-17. IF=2.384
- H9. **W. P. Oziminski**, T. M. Krygowski, Aromaticity of heptafulvene charge transfer complexes with lithium and caesium atoms. A computational approach, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 998, 46-50. IF=1.437
- H10. **W. P. Oziminski**, Stability and aromaticity of tautomers and kinetics of proton transfer in 6-methylpentafulvene and its exo- substituted derivatives. A computational study, *Struct. Chem.* 2012, in press, DOI: 10.1007/s11224-012-0125-9 IF=1.846

Łączny Impact Factor dla publikacji stanowiących cykl habilitacyjny wynosi 24.316

Średnia wartość Impact Factor w przeliczeniu na publikację wynosi 2.43

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

1. Wstęp.

Przedmiotem badań stanowiących treść publikacji cyklu habilitacyjnego są układy nienaprziemienne, czyli cząsteczki posiadające pierścienie nienasycone charakteryzujące się nieparzystą liczbą atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Właściwości tych układów są bardzo różne od układów naprzemiennych, których przykładem może być benzen. O ile w benzenie mamy do czynienia z sześcioma pierścieniowymi atomami węgla dostarczającymi sześciu elektronów w celu utworzenia aromatycznego sekstetu, to w układach nienaprziemienych liczba atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 w pierścieniu jest zawsze nieparzysta i dostarczają one nieparzystej liczby elektronów pi, a więc reguła Huckla $4n+2$ nie jest nominalnie spełniona. W konsekwencji układy takie nie są niearomatyczne i zachowują się jak akceptory bądź donory elektronów dążąc do posiadania $4n+2$ elektronów pi i zwiększenia swojej aromatyczności. W moich pracach skoncentrowałem się na przebadaniu pentafulwenu i heptafulwenu^[1,2] będących dwoma reprezentatywnymi układami nienaprziemienymi. Fulweny znajdują praktyczne zastosowanie przede wszystkim w syntezie kompleksów sandwiczowych^[3,4] i jako ligandy w chemii metaloorganicznej^[5], jak również w medycynie jako elementy budulcowe leków^[6]. Duże znaczenie mają ich właściwości redox^[7,8] pozwalające na tworzenie z dwóch cząsteczek fulwenów efektywnych połączeń typu donor-akceptor^[9], co czyni je układami atrakcyjnymi dla zastosowań w optoelektronice i optyce nieliniowej^[10]. Układy pentafulwenu i heptafulwenu wraz z numeracją atomów przedstawione są na Rys. 1.



Rys.1. Struktury (a) pentafulwenu i (b) heptafulwenu wraz z przyjętą numeracją atomów

Pentafulwen jest izomerem strukturalnym benzenu i posiada taki sam wzór sumaryczny C_6H_6 , jednak jego właściwości są całkiem odmienne. Jest niestabilny, reaktywny i ulega reakcjom typowym dla węglowodorów nienasyconych. Jego indeks aromatyczności HOMA (Harmonic

Oscillator Model of Aromaticity)^[11,12] wynosi -0.286 ^[H5], a energia stabilizacji aromatycznej ASE (Aromatic Stabilization Energy) równa się -2.9 kcal/mol^[13], jest to więc układ niearomatyczny posiadający pięć elektronów pi w pięcioczłonowym pierścieniu. W związku z tendencją pierścienia do uzyskania aromatycznego sekstetu w pentafulwieniu następuje częściowe odciążenie ładunku elektronowego z egzocyklicznej grupy metylenowej do pierścienia i w konsekwencji charakteryzuje się on relatywnie dużym momentem dipolowym wynoszącym $1.2D$ ^[14]. Pierścień pentafulwenu wykazuje właściwości pi-elektronoakceptorowe zarówno w stosunku do przyłączonych podstawników jak i w stosunku do układów, z którymi oddziałuje poprzez przestrzeń. Z kolei heptafulwen posiada pierścień siedmioczłonowy, charakteryzujący się indeksem HOMA równym 0.165 ^[H6], natomiast ASE w zależności od przyjętej reakcji homodesmotycznej znajduje się w przedziale od -3.5 kcal/mol do 0.9 kcal/mol^[H6], co wskazuje, że również ten układ jest nominalnie węglowodorem niearomatycznym. Pierścień tego węglowodoru zawiera siedem elektronów pi i w związku z tym wykazuje dążność do oddania ładunku elektronowego w celu uzyskania aromatycznego sekstetu. Dążność ta przejawia się m.in. w postaci momentu dipolowego o wartości $0.477D$ ^[15], skierowanego przeciwnie niż w pentafulwieniu.

W tym miejscu chciałbym napisać kilka słów na temat początków mojego zainteresowania fulwienami i aromatycznością. W ramach doktoratu zajmowałem się pięcioczłonowymi układami heterocyklicznymi głównie w aspekcie badania ich tautomerii, efektów podstawnikowych i oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Po obronie doktoratu chciałem z jednej strony kontynuować moje dotychczasowe badania, a z drugiej rozpocząć coś zupełnie nowego, aby zapewnić sobie szersze pole dla rozwoju naukowego. W tym celu nawiązałem dwie niezależne kooperacje – pierwszą z prof. S. Siekierskim i prof. J. Narbuttem z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej, dotyczącą chemii koordynacyjnej lantanowców i aktynowców, natomiast drugą z prof. T. M. Krygowskim z Wydziału Chemii UW, która zaowocowała moim zainteresowaniem tematyką aromatyczności. Pentafulwieny wydawały się idealnym obiektem badań, ponieważ łączyły w sobie pierścienie pięcioczłonowe, w dziedzinie których miałem już pewne doświadczenie, jako że były mi znane z badanych wcześniej azoli, z zupełnie nowymi koncepcjami takimi jak aromatyczność i aromatyzacja układów cyklicznych. Dodatkowo opracowany przeze mnie w trakcie doktoratu indeks sEDA/pEDA (sigma/pi Electron Donor Acceptor)^[16] mogłem zastosować do przeprowadzenia separacji sigma/pi elektronowej w płaskich pierścieniach i badania przepływu elektronów

powodującego aromatyzację badanych układów. W trakcie współpracy moja tematyka badawcza uległa następnie rozszerzeniu na heptafulweny oraz inne układy ulegające aromatyzacji.

Badania przedstawione w publikacjach cyklu miały na celu analizę różnych czynników mogących mieć wpływ na aromatyczność i właściwości elektronowe pierścieni fulwenowych poprzez oddziaływania zarówno między- jak i wewnątrzcząsteczkowe. Tego rodzaju „sterowanie” aromatycznością może mieć zastosowanie zarówno w syntezie organicznej jak i przy projektowaniu katalizatorów czy też leków. Jednak w głównym zamierzeniu są to strukturalne badania podstawowe umożliwiające wgląd w istotę aromatyczności i we właściwości elektronowe pierścieni pięcioczłonowych poddanych oddziaływaniom z czynnikami wewnętrznymi i zewnętrznymi. Dotychczas w literaturze znane były przede wszystkim przykłady aromatyzacji pierścieni fulwenowych w wyniku egzo-podstawienia^[17,18], natomiast skutki oddziaływań międzycząsteczkowych, które stanowią znaczącą część niniejszej rozprawy, były badane w znacznie mniejszym stopniu. Interesującym aspektem pierścieni o nieparzystej liczbie atomów węgla jest również przewodzenie efektów podstawnikowych, które jest inne niż w przypadku benzenu. W benzenie mamy do czynienia z jasno zdefiniowanymi pozycjami *orto*, *meta* i *para*, natomiast w przypadku pięcioczłonowych pierścieni sytuacja jest bardziej złożona. Wpływ podstawnika na poszczególne pozycje w pierścieniu pentafulwenu także jest przedmiotem mojej habilitacji. Poniżej przedstawiam podział cyklu habilitacyjnego na dwie części poświęcone oddziaływaniom międzycząsteczkowym oraz wewnątrzcząsteczkowym, a także dalszy podział ze względu na czynnik oddziałujący na układ.

Oddziaływania międzycząsteczkowe.

- (1) Oddziaływanie z atomem metalu lub niemetalu: [H2], [H7], [H8], [H6], [H9].
- (2) Oddziaływanie z innym pierścieniem poprzez przestrzeń: [H4].

Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe.

- (1) Oddziaływanie z podstawnikiem: [H1], [H3].
- (2) Wpływ wiązań wodorowych oraz tautomerii: [H5], [H10].

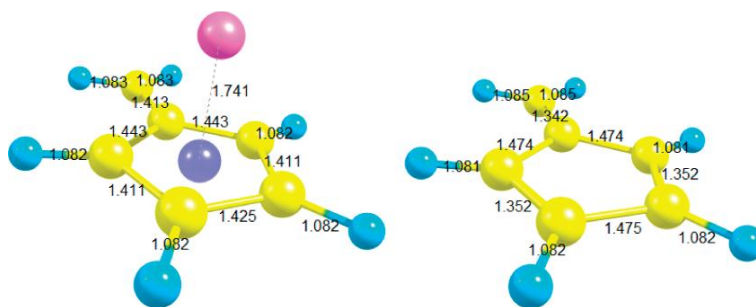
2. Omówienie wyników zawartych w publikacjach cyklu habilitacyjnego.

2.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe.

2.1.1. Oddziaływanie z atomem metalu lub niemetalu.

[H2]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, P.W. Fowler and A. Soncini, **Aromatization of Fulvene by Complexation with Lithium**, Org. Lett. 2010, 12, 4880-4883.

W pracy tej analizuję aromatyzację pierścienia pentafulwenowego w kompleksie utworzonym przez atom litu i cząsteczkę pentafulwenu (Rys. 2). Energia wiązania równowagowego kompleksu wynosi 41.3 kcal/mol na poziomie obliczeniowym B3LYP/6-311++G(d,p), co wskazuje na silne związanie składników kompleksu.



Rys.2. Kompleks lit-pentafulwen oraz cząsteczka pentafulwenu. Odległości podane w Å

W pracy oprócz struktury równowagowej analizowałem również efekty towarzyszące stopniowemu zbliżaniu się atomu litu do pierścienia pentafulwenu. W tym celu opracowałem specjalny model obliczeniowy, który polega na tym, że atom litu przybliżany jest prostopadle do pierścienia pentafulwenu w szeregu kroków od odległości 4Å do 1Å. W każdym kroku wykonywana jest optymalizacja wszystkich parametrów geometrycznych układu z wyjątkiem odległości od atomu litu do środka pierścienia. Taki model został zrealizowany poprzez skonstruowanie specjalnej z-macierzy będącej następnie zbiorem danych wejściowych dla programu Gaussian^[19]. Model ten pozwala prześledzić bardzo szczegółowo, co dzieje się zarówno z atomem litu, jak i z cząsteczką pentafulwenu w trakcie zbliżania do siebie. Procedura obejmowała w sumie 30 kroków, a przeanalizowana została zmienność następujących parametrów: (1) ładunku NPA (Natural Population Analysis)^[20] na atomie litu, (2) trzech indeksów aromatyczności dla pierścienia pentafulwenowego: elektronowego pEDA, magnetycznego NICS (Nuclear Independent Chemical Shift)^[21] i geometrycznego

HOMA oraz (3) długości wiązania C1-C6. W pracy tej po raz pierwszy zastosowałem opracowany przeze mnie w ramach doktoratu indeks pEDA^[16] w nowy sposób, jako elektronową skalę aromatyczności służącą do mierzenia pi-elektronowej nadmiarowości bądź deficytowości pierścienia. W zakresie zmian odległości od 3.5 Å do 2.5 Å przepływa z atomu litu na pierścień ładunek równy 0.9 e, czemu towarzyszy wzrost indeksu HOMA do wartości 0.5, natomiast indeksu pEDA do wartości 0.9 e. Świadczy to o silnej aromatyzacji pierścienia pentafulwenowego. Od odległości 2.5 Å do odległości odpowiadającej minimum energetycznemu czyli 1.7 Å, zmiany parametrów aromatyczności i ładunków są już niewielkie. Aby uzyskać pełniejszy wgląd w naturę interakcji dla całego zakresu różnych odległości litu od pierścienia przeprowadzona została dekompozycja energii NEDA (Natural Energy Decomposition Analysis)^[22,23]. Pozwoliło to na podział całkowitej energii interakcji na trzy wkłady: elektrostatyczny, przeniesienia ładunku oraz odpychania Pauliego. Aromatyzacja pierścienia pentafulwenu została ponadto zilustrowana przez mapy obecności diatropowego prądu kołowego^[24].

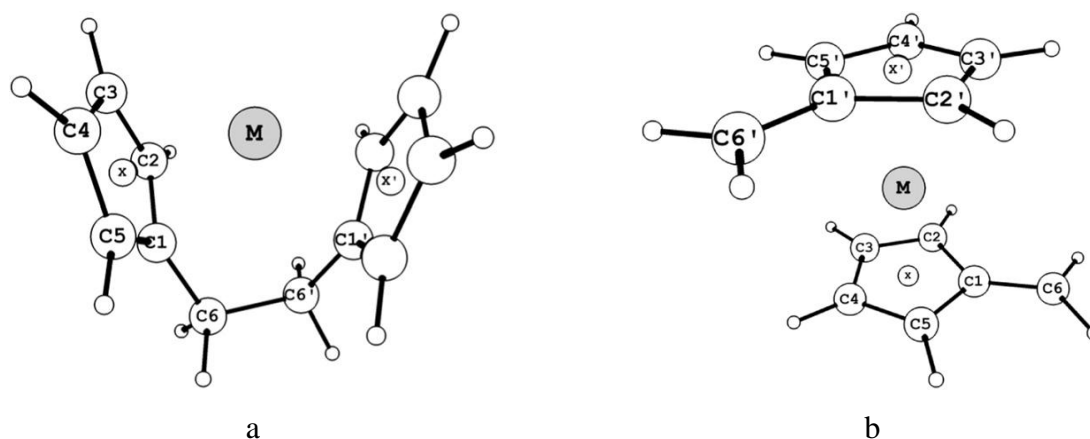
[H7]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, S. Noorizadeh, **Aromaticity of pentafulvene's complexes with alkaline metal atoms**, Struct. Chem. 2012, 23, 931–938.

W pracy tej metodologia podobna do publikacji^[H2] zastosowana została w stosunku kompleksów pentafulwenu z grupą metali alkalicznych: Li, Na, K, Rb, Cs. Przebadane zostały zarówno parametry kompleksów równowagowych, jak i zmiany aromatyczności i właściwości elektronowych podczas zbliżania atomów metali do pierścienia. Oprócz stosowanych już poprzednio miar aromatyczności takich jak HOMA, pEDA i NICS po raz pierwszy zastosowałem nową miarę aromatyczności SA (Shannon Aromaticity)^[25], opracowaną w zespole prof. Noorizadeha w oparciu o teorię QTAIM^[26]. Okazało się, że zmiany aromatyczności pierścienia pentafulwenowego oraz parametrów elektronowych dla serii kompleksów z metalami alkalicznymi nie cechują się prostą zmiennością. Ładunek NPA na atomie metalu - $q(M)$ zmienia się w bardzo niewielkim zakresie od 0.929 e dla litu do 0.961 e dla cezu, znacznie słabiej niż np. potencjał jonizacji tych metali. Bardzo słabe i nieregularne są zmiany HOMA. Przebadane zostały trzy warianty indeksu NICS: NICS(0), NICS(1) oraz NICS(1)_{ZZ}, z których ten ostatni charakteryzuje się największą zmiennością i jest rekomendowany przez samych twórców indeksu NICS^[27]. Parametr pEDA wykazuje

większą zmienność (od 0.784 e dla litu do 0.695 e dla cezu) niż $q(M)$, ponieważ wpływ na pEDA ma także odległość metal - środek pierścienia, która zmienia się w szerokim zakresie (od 1.74 Å dla litu do 3.09 Å dla cezu). Warto zwrócić uwagę, że pEDA zmienia się przeciwnie do $q(M)$ tzn. im bardziej dodatni jest ładunek na atomie metalu, tym niższy indeks pEDA, czyli obsadzenie pierścienia przez elektrony pi. Przyczyną tego stanu rzeczy jest rosnąca odległość metal - pierścień w szeregu od litu do cezu. Dla pełnego wyjaśnienia tego zjawiska należy także prześledzić zmiany ładunku na atomie węgla C6 (numeracja atomów węgla - Rys. 1a) – ładunek ten zmienia się od -0.371 e w kompleksie z litem do -0.494 e w kompleksie z cezem. Przyczyną tak dużych zmian jest duża różnica w polaryzowalności wśród metali alkalicznych i duże różnice w odległości atomu metalu od pierścienia. Silna polaryzacja wywołana przez twardy atom litu powoduje przesunięcie ładunku z egzocyklicznego ugrupowania metylenowego w kierunku pierścienia powodując wzrost indeksu pEDA, natomiast miękki i oddalony atom cezu nie przyciąga ładunku w tak efektywny sposób, przez co pEDA jest niższa w kompleksie z cezem, a ładunek na grupie metylenowej jest bardziej ujemny. Najlepiej wzrost aromatyczności w szeregu kompleksów od litu do cezu obrazuje indeks SA – zmienia się on od wartości 0.28 dla litu do 0.61 dla cezu. Niższa wartość tego indeksu świadczy o wyższej aromatyczności badanego układu. Ciekawie przedstawia się sprawa energii wiązania kompleksów - najsilniej związany jest kompleks litu, drugi jest kompleks potasu z energią wiązania prawie dwukrotnie mniejszą, natomiast kompleksy sodu, rubidu i cezu charakteryzują się podobną, niższą energią wiązania. O ile słabsze wiązanie kompleksów rubidu i cezu nie budzi zdziwienia, ponieważ w tym przypadku atomy metalu są znacznie oddalone od pierścienia, co wpływa na osłabienie wkładu elektrostatycznego, o tyle zaskakująca wydaje się niska energia wiązania atomu sodu. Efekt ten można jednak interpretować w oparciu o zjawisko pojawienia się po raz pierwszy w grupie litowców w atomie sodu orbitali p, które mają inną symetrię niż orbitale s, przez co są słabo ekranowane^[28] i powodują duży efekt odpychania Pauliego, co odzwierciedlone jest także w znaczącym wzroście odległości metal - pierścień przy przejściu od litu do sodu. W pracy przebadane zostały także wzajemne korelacje HOMA, pEDA, NICS(1)_{ZZ}, SA oraz $q(M)$ dla przybliżania atomu metalu do pierścienia pentafulwenowego. Atom metalu przybliżany był od odległości 6 Å do pewnej granicznej wartości innej dla każdego metalu, a powodującej rozpad pierścienia w trakcie optymalizacji geometrii. Wymienione parametry liniowo korelowały ze sobą z wysokim współczynnikiem korelacji z wyjątkiem parametru HOMA.

[H8]. W. P. Oziminski, **Structural motifs, thermodynamic properties, bonding and aromaticity of sandwich complexes formed by alkaline earth metals with pentafulvene. A theoretical approach**, J. Organomet. Chem. 2012, 708-709, 10-17.

Kolejna, trzecia praca, w której zajmowałem się aromatyzacją układu pentafulwenu poprzez oddziaływanie z atomami metalu dotyczyła kompleksów z grupą berylowców: Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Metale te tworzą z pentafulwem połączenia typu sandwiczowego typu η^5 , czyli takie, w których metal koordynowany jest przez pięć pierścieniowych atomów węgla. W pracy przebadłem dwa rodzaje takich połączeń: (1) kompleksy *cis*, w których dwie cząsteczki pentafulwenu ulegają fuzji tworząc połączone kowalencyjnie *ansa*-metalloceny, oraz (2) kompleksy *trans*, w których do fuzji nie dochodzi, są to więc „właściwe” kompleksy metal-pentafulwen. Struktura kompleksów berylowców z pentafulwem wraz z numeracją atomów przedstawiona jest na Rys.3.



Rys.3. Kompleks berylowiec-pentafulwen: (a) kompleks *cis*, (b) kompleks *trans*

Należy w tym miejscu dodać, że kompleksy berylu stanowią wyjątek, ponieważ ich geometria jest inna - jeden z pierścieni wiąże się w trybie η^5 , natomiast drugi η^1 . Singletowe kompleksy *cis* charakteryzują się większą energią wiązania. W zakresie beryl - cez zmienia się ona w zakresie 111.9 – 120.0 kcal/mol, natomiast w przypadku trypletowych kompleksów *trans* zakres zmian wynosi 66.4-78.2 kcal/mol. W obu seriach znacznie mniejszą trwałością charakteryzują się kompleksy magnezu, co można wyjaśnić podobnie jak w przypadku kompleksu sód-pentafulwen omawianego w poprzedniej publikacji. Bardziej ilościowy wgląd w to zjawisko wymaga przeprowadzenia dekompozycji energii i zaprezentowany będzie dalej. Większa trwałość kompleksów *cis* wiąże się z tym, że dwie cząsteczki pentafulwenu tworzą w tym przypadku silne połączenie kowalencyjne. Dzieje się tak, ponieważ oddziałująca z

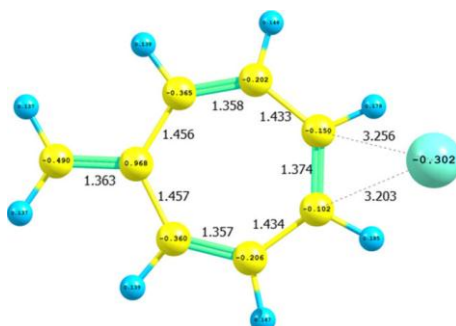
atomem metalu cząsteczka pentafulwenu ma charakter częściowo rodnikowy – duża część gęstości elektronowej przetransferowanej z atomu metalu jest zlokalizowana na grupie metylenowej, która staje się bardzo reaktywna i wykazuje skłonność do dimeryzacji. W przypadku ustawienia *cis* takie zjawisko zachodzi i tworzy się silnie połączony *ansa*-metallocen. W przypadku kompleksów nazwanych umownie *trans* możliwe są różne stopnie skręcenia względem siebie dwóch cząsteczek pentafulwenu o kąt C1XX'C1' (Rys. 3b). W zależności od atomu metalu kąt ten przyjmował różne wartości od 64 stopni dla wapnia do 148 stopni dla baru i brak jest tu wyraźnego trendu. Aby uzyskać pewien wgląd w naturę wiązań w badanych układach poddałem dekompozycji energię wiązania kompleksów przy pomocy metody EDA^[29,30] (Energy Decomposition Analysis) zaimplementowanej w programie ADF^[31,32] i podzielona na wkłady elektrostatyczny - ΔE_{elstat} , orbitalny - ΔE_{orb} i odpychania Pauliego - ΔE_{Pauli} . W celu wychwycenia różnic w stabilizacji/destabilizacji kompleksów *cis/trans* przez różne wkłady można posłużyć się analizą różnic tych wkładów pomiędzy formami *cis* i *trans*. Wkład orbitalny odpowiedzialny jest w głównej mierze za trwałość kompleksów *trans*. Różnica ta zmniejsza się jednak wraz ze wzrostem liczby atomowej atomu metalu. Prawie lustrzanym odbiciem jest tendencja różnic w energii odpychania Pauliego. Już w przypadku magnezu faworyzuje ona formę *trans* i trend ten nasila się wraz ze wzrostem liczby atomowej. Jest to zrozumiałe, ponieważ „zamknięte” kompleksy *cis* są bardziej wrażliwe na wzrost rozmiaru atomu niż „otwarte” kompleksy *trans*. Wkład elektrostatyczny odpowiedzialny jest w głównej mierze za trwałość kompleksów *cis*. Przedstawione rozważania dotyczą dekompozycji na fragmenty naładowane. Natomiast dekompozycja energii do fragmentów neutralnych pozwala wyraźnie zobaczyć, że za wyjątkowo małą trwałością kompleksów magnezu kryje się znaczący wkład odpychania Pauliego, niedostatecznie kompensowany przez wkłady elektrostatyczny i orbitalny.

Aromatyzacja układów analizowana była przy pomocy parametrów HOMA, pEDA i NICS(1)_{ZZ}. Ładunek przeniesiony z atomu metalu na pierścieniu jest podobny w kompleksach *cis* i *trans* i zmienia się w granicach 1.6 e - 1.8 e (od berylu do baru). Zwiększenie aromatyczności pierścieni fulwenowych udokumentowane przy pomocy wymienionych indeksów w kompleksach *cis* jest większe niż w kompleksach *trans*, jest też wyraźnie większe niż w kompleksie lit – pentafulwen^[H2]. Wskazuje to na dużo bardziej efektywne przeniesienie ładunku z atomu metalu na pierścieniu. Przyczyną tego stanu rzeczy jest budowa kompleksu typu *ansa*-metallocenu (kompleks *cis*), który jest w istocie kompleksem cyklopentadienowym

połączonym mostkiem składającym się z dwóch jednostek metylenowych. Aromatyzacja w kompleksach cyklopentadienowych jest bardzo efektywna i stąd wysokie wartości HOMA, dla kompleksu z barem $HOMA = 0.753$. Porównanie kompleksów *trans* berylowców z kompleksami litowców ukazuje pewne podobieństwa. W przypadku berylowców (wyluczając beryl ze względu na inną geometrię kompleksu) pEDA jest również najwyższa dla metalu o najmniejszym promieniu atomowym ze względu na większą polaryzowalność. Dodatkowo w pracy uzyskałem dobrą korelację liniową parametrów pEDA i NICS(1)_{ZZ} dla kompleksów *trans* (współczynnik korelacji $CC = 0.978$), natomiast dla kompleksów *cis* korelacji takiej nie zaobserwowałem.

[H6]. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, M. K. Cyrański, **Aromatic character of heptafulvene and its complexes with halogen atoms**, J. Mol. Model. 2012, 18, 2453–2460.

Pytaniem, które legło u podstaw tej pracy było: czy można aromatyzować heptafulwen w podobny sposób jak pentafulwen, to znaczy poprzez oddziaływanie przez przestrzeń z wolnym atomem? Heptafulwen jest układem zawierającym 7 elektronów pi, a więc dąży do oddania gęstości elektronowej i uzyskania stanu najbliższemu aromatycznemu sekstetowi. Naturalnym kandydatem na atom będący akceptorem ładunku jest atom fluorowca który, jak się okazuje, istotnie może utworzyć kompleks z cząsteczką heptafulwenu. Mimo problemów związanych z reaktywnością fluorowca i jego skłonnością do przyłączania się do wiązania podwójnego, udało się wymodelować takie kompleksy. Mają one jednak inną budowę od kompleksów metali z pentafulwieniem. Atom fluorowca nie jest jednak ulokowany nad środkiem pierścienia tylko znajduje się nieznacznie poza jego obrysem (Rys.4.)



Rys.4. Kompleks heptafulwenu z jodem. Odległości podane w [Å], ładunki NPA w [e]

W celu wychwycenia trendów ilościowych obliczenia przeprowadziłem dla serii fluorowców: F, Cl, Br, I, At. Zgodnie z oczekiwaniami następował przepływ ładunku z pierścienia na atom niemetalu, czemu towarzyszyła częściowa aromatyzacja pierścienia. Ładunek NPA na atomie fluorowca $q(X)$ zmieniał się z granicach od -0.552 e dla fluoru do -0.252 e dla astatu, co pokazuje, że są to wartości znaczące, aczkolwiek przepływy ładunku są mniejsze niż w kompleksach metal - pentafulwen. Zmiany indeksu pEDA skorelowane są liniowo ze zmianami $q(X)$. Dla wolnego heptafulwenu pEDA wynosi 0.9 e, co oznacza, że sumaryczne obsadzenie elektronów pi pierścienia jest o 0.9 e większe od aromatycznego sekstetu. Dla serii kompleksów z fluorowcami pEDA zmienia się w zakresie od 0.72 e dla astatu do 0.45 e dla fluoru. Wyrazna aromatyzacja pierścienia heptafulwenowego znajduje swoje odzwierciedlenie także w zmianach parametru HOMA. Dla wolnego węglowodoru indeks ten wynosi 0.165, natomiast w kompleksach zmienia się od 0.369 dla astatu do 0.640 dla fluoru. Wyniki te wskazują, że mimo niekorzystnego położenia atomu fluorowca (poza obrysem pierścienia), przepływ ładunku jest efektywny, a aromatyzacja heptafulwenu znacząca. Również indeks NICS i jego warianty potwierdzają zaobserwowane trendy. Parametry aromatyczności i $q(X)$ korelują ze sobą w bardzo wysokim stopniu, co potwierdzają zebrane w formie macierzy współczynniki korelacji bliskie jedności. Przykładem może być korelacja HOMA z pEDA, dla której parametr ten równy jest 0.999. Również energie wiązania kompleksów są bardzo silnie skorelowane z aromatycznością, czego nie obserwowałem w kompleksach metal - pentafulwen. Najwyższy współczynnik korelacji został uzyskany dla NICS. Energie te zmieniają się w zakresie od 32.25 kcal/mol dla kompleksu z fluorem, do 6.6 kcal/mol dla kompleksu z astatem.

[H9]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, **Aromaticity of heptafulvene charge transfer complexes with lithium and caesium atoms. A computational approach**, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 998, 46-50.

O ile aromatyzacja będąca skutkiem oddziaływania na heptafulwen atomu fluorowca wydaje się czymś naturalnym, to aromatyzacja wynikająca z oddziaływań z atomem metalu może budzić zdziwienie. Okazuje się to jednak możliwe, a badania obliczeniowe kompleksów heptafulwenu z litem i cezem są treścią niniejszej pracy. Kompleksy takie charakteryzują się dość dużą energią wiązania (dla litu 36.6 kcal/mol, dla cezu 20.4 kcal/mol). Atom cezu

znajduje się w przybliżeniu nad geometrycznym środkiem pierścienia, tak jak to miało miejsce w kompleksie litowiec-pentafulwen, natomiast atom litu jest przesunięty nieco w kierunku przeciwnym niż grupa metylenowa. Ładunek NPA na atomie metalu wynosi prawie 1 e. Wartość pEDA dla wolnego heptafulwenu to -0.1 e, natomiast dla kompleksów: 0.79 e w przypadku kompleksu litu i 0.74 e kompleksu cezu. Inna wartość pEDA dla wolnego heptafulwenu niż w poprzedniej pracy^[H6] wynika z pewnej dwuznaczności definicyjnej związanej z pEDA, mianowicie była ona tam obliczana według nieco innego wzoru (od sumarycznego obsadzenia elektronów pi odejmowane było 6, a nie 7 tak jak w obecnej pracy). Niezależnie od tego wartości pEDA prezentowane w obecnej pracy, czyli 0.79 e i 0.74 e, odpowiednio dla kompleksów litu i cezu, świadczą o przepływie znaczącego ładunku elektronowego na pierścień heptafulwenu, który uzyskuje prawie 8 elektronów pi zbliżając się do wartości charakterystycznych dla układów antyaromatycznych. Jak więc można wytłumaczyć jego aromatyczność, która przejawia się chociażby w wysokich wartościach indeksu HOMA: 0.439 dla kompleksu z litem i 0.515 dla kompleksu z cezem? Otóż mamy tu do czynienia ze zjawiskiem homoaromatyczności^[33,34] - pierścień ulega aromatyzacji, ale z wyłączeniem jednego atomu węgla. Tym wyłączonym atomem jest atom numer 1 (numeracja - Rys. 1b). Jeżeli indeks HOMA obliczymy uwzględniając tylko pozostałe sześć atomów, to przyjmuje on znacznie wyższe wartości: 0.874 dla kompleksu z litem i 0.916 dla kompleksu z cezem. Aby uzyskać pewien wgląd w naturę wiązania w połączeniach litu i cezu z heptafulwenem, wykonałem analizę dekompozycji energii programem ADF. Oszacowałem wkład orbitalny w całkowitą energię wiązania na poziomie 32% dla litu i 24% dla cezu, co potwierdza bardziej kowalencyjny charakter wiązania w tym pierwszym kompleksie.

2.1.2. Oddziaływanie poprzez przestrzeń.

[H4]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, **Aromatization of rings of fulvene and heptafulvene due to the through space interactions in [34]3,4,6,6-fulvene-4,5,8,8-heptafulvene-cyclophane**, *Comput. Theoret. Chem.* 2011, 965, 240-243.

W badaniach omawianych w poprzednich publikacjach aromatyzacja pierścieni fulwenowych dokonywała się poprzez oddziaływanie z elektronodonorowym lub elektronoakceptorowym atomem. Skoro jednak mamy do dyspozycji dwa układy –

pentafulwen i heptafulwen, z których ten pierwszy dąży do przyjęcia gęstości elektronowej, a drugi do jej oddania, to można podjąć próbę stworzenia takiego układu, w którym będzie możliwe bezpośrednie przekazanie ładunku z pierścienia heptafulwenu do pierścienia pentafulwenu przez przestrzeń. Koncepcję tą zrealizowałem na dwa sposoby: (1) poprzez stworzenie realistycznej cząsteczki typu cyklofanu, w której pierścienie są utrzymywane w równoległych płaszczyznach przy pomocy linkerów oraz (2) poprzez skonstruowanie modelu, w którym cząsteczki penta- i heptafulwenu są przybliżane do siebie w szeregu kroków podobnie jak w omawianych już publikacjach^[H2,H7]. Cząsteczkę typu cyklofanu skonstruowałem w oparciu o cztery linkery zawierające po trzy jednostki metylenowe, pozwalające utrzymać pierścienie w przybliżeniu równoległe, z odległością między środkami pierścieni wynoszącą 3.3 Å, czyli podobnie do odległości płaszczyzn węgla w graficie. Zarówno struktura typu cyklofanu jak i struktury zmetylowanych fulwenów będące punktem odniesienia w analizie aromatyczności zostały zoptymalizowane, a następnie został obliczony parametr HOMA i całkowite ładunki NPA. Parametr pEDA nie mógł być zastosowany do zmierzenia ładunków pi w pierścieniach, ponieważ pierścień heptafulwenu był częściowo wygięty, co uniemożliwia prawidłową separację elektronów sigma i pi. Parametr HOMA wykazał znaczącą aromatyzację pierścieni. W przypadku pierścienia pięciocząłowego wartość HOMA wzrosła od -0.05 dla dimetylopentafulwenu do 0.26 dla cząsteczki typu cyklofanu, natomiast dla pierścienia siedmiocząłowego wzrost wyniósł od 0.17 dla dimetylocykloheptanu do 0.33 dla cząsteczki typu cyklofanu. Przepływ ładunku zmierzony jako różnica sumarycznych ładunków atomów węgla pierścienia pomiędzy metylowanymi fulwenami, a cząsteczką typu cyklofanu, okazał się niewielki, ale należy wziąć pod uwagę, że sytuacja jest w tym przypadku dodatkowo skomplikowana przez obecność linkerów. W dalszym ciągu pracy, aby przekonać się, jaka odległość jest optymalna dla transferu gęstości elektronowej i co za tym idzie aromatyzacji przez przestrzeń dla badanych układów, przeprowadziłem przybliżanie pierścieni od odległości 4 Å do 2 Å w krokach 0.1 Å. W każdym kroku geometrie pierścieni były optymalizowane i obliczana była wartość parametru HOMA. Okazało się, że maksymalną aromatyczność pierścienie uzyskują w odległości 2.1 - 2.2 Å. Wartość HOMA dla pierścienia pięciocząłowego przy tej odległości pierścieni wynosi 0.43 natomiast siedmiocząłowego 0.73.

2.2. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe

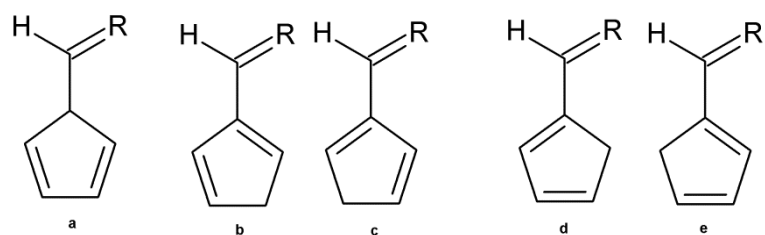
2.2.1 Oddziaływanie z podstawnikiem.

[H1]. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, M. Palusiak, P. W. Fowler and A. D. McKenzie, **Aromaticity of substituted fulvene derivatives: substituent-dependent ring currents**, Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 10740-10745.

W tej pracy analizuję wpływ podstawnika na aromatyzację pierścienia fulwenowego w oparciu o 29 podstawników o zróżnicowanych właściwościach elektronowych: B(OH)₂, BH₂, CC⁻, CCH, CF₃, CH₂⁻, CH₃, CHCH₂, CHO, Cl, CMe₃, CN, COCH₃, CONH₂, COO⁻, COOH, F, Li, NH⁻, NH₂, NH₃⁺, NMe₂, NO, NO₂, O⁻, OCH₃, OH, SiH₃ oraz SiMe₃. Są to podstawniki o właściwościach zarówno pi-donorowych jak NH₂ czy OH, jak i pi-akceptorowych jak BH₂, CN czy NO₂. W skład zestawu weszły także podstawniki niosące ze sobą ładunek takie jak O⁻. Aromatyzacja pierścienia szacowana była przy pomocy indeksów geometrycznego HOMA oraz elektronowego pEDA, a także poprzez obliczenie map rozkładów prądów kołowych^[35]. Parametr HOMA dla niepodstawionego pentafulwenu wynosi -0.28 natomiast dla całego zestawu podstawników zmieniał się w zakresie od -0.86 (CH₂⁺) do 0.74 (CH₂⁻), co pokazuje rozmiary możliwej aromatyzacji pierścienia fulwenowego przez podstawnik przyłączony do grupy metylenowej. Jeżeli wyłączyć podstawniki naładowane, to granice zmienności HOMA wynoszą od -0.46 (BH₂) do 0.26 (NMe₂). W przypadku parametru pEDA zmienność wynosi od -0.63 e (CH₂⁺) do 0.70 e (CH₂⁻), natomiast z wyłączeniem podstawników naładowanych te granice wynoszą od -0.16 e (BH₂) do 0.31 e (NMe₂). Parametry HOMA i pEDA są ze sobą skorelowane dla zastosowanego zestawu podstawników z bardzo wysokim współczynnikiem korelacji wynoszącym 0.994. W pracy analizowany był także przypadek podstawienia grupy metylenowej pentafulwenu przez dwa podstawniki na przykładzie grupy CN. Efekt takiego podstawienia niewiele różni się od monopodstawienia. W przypadku podstawienia jedną grupą CN indeks HOMA wynosi -0.33, natomiast dwoma grupami CN -0.38. Z kolei indeks pEDA w przypadku jednej grupy CN przyjmuje wartość -0.10 e, natomiast dwóch grup CN -0.13 e.

[H3]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, **Natural Bond Orbital approach to the transmission of substituent effect through the fulvene and benzene ring systems**, J. Mol. Model. 2011, 17, 565-572.

W tej pracy analizuję efekty podstawnikowe pi-elektronowe w cząsteczkach benzenu i pentafulwenu, ich podobieństwa i różnice. Zastosowane podstawniki to: B(OH)₂, BH₂, CCH, CF₃, CH₃, CHCH₂, CHO, Cl, CMe₃, CN, COCH₃, CONH₂, COOH, F, NH₂, NMe₂, NO, NO₂, OCH₃, OH, SiH₃ oraz SiMe₃. Faktem powszechnie znanym jest obecność w cząsteczce benzenu trzech pozycji - *orto*, *meta* i *para*, na które podstawnik przyłączony do atomu węgla oznaczanego jako *ipso* oddziałuje z różną siłą. Pozycje *orto* i *para* są wrażliwe na efekt podstawnikowy pi-elektronowy natomiast w pozycji *meta* efekt ten jest znacznie słabszy. Teoria rezonansu tłumaczy to zjawisko możliwością utworzenia pojedynczo wzbudzonych struktur rezonansowych dla pozycji *orto* i *para*, a brakiem takiej możliwości dla pozycji *meta*. W benzenie sytuacja jest dość jasna, jak jednak wygląda zagadnienie transmisji efektu podstawnikowego w pierścieniu pięcioczłonowym? W pentafulwenu podstawnik przyłączony jest do atomu węgla o numerze 6 (numeracja atomów taka jak na Rys. 1a), tak więc mamy do czynienia z trzema pozycjami: pozycją 1, pozycją 2/5 oraz pozycją 3/4. Pary 2/5 i 3/4 traktowane są razem, ponieważ występują między nimi tylko nieznaczne różnice wynikające z różnego usytuowania geometrycznego tych pozycji względem podstawnika. Poprzez analogię do benzenu można próbować utożsamiać pozycję 1 z pozycją *orto*, pozycję 2/5 z pozycją *meta*, a pozycję 3/4 z pozycją *para*. Jednak taka równoważność nie jest do końca właściwa zwłaszcza w odniesieniu do pozycji 2/5, która zdecydowanie nie może być porównywana z pozycją *meta* benzenu. Przyczyną tych różnic jest inna budowa cząsteczek benzenu i pentafulwenu i co za tym idzie inne możliwości tworzenia struktur rezonansowych. Okazuje się, że w przypadku tego ostatniego dla wszystkich trzech pozycji można utworzyć struktury rezonansowe, w których ładunek pochodzący od sprzęgającego się podstawnika delokalizuje się w danej pozycji. Schematycznie zostało to przedstawione na Rys. 5. W przypadku benzenu nie istnieje możliwość narysowania takiej struktury rezonansowej dla pozycji *meta*.



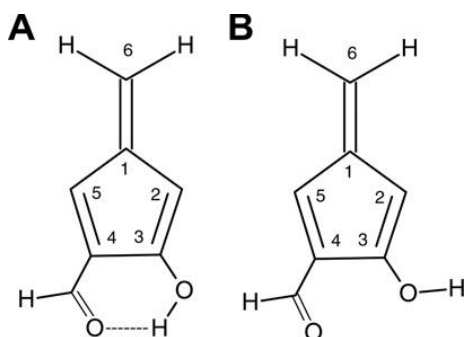
Rys.5. Struktury rezonansowe pentafulwenu dla podstawnika R sprzęgającego się z pierścieniem

Struktura „a” odpowiada delokalizacji gęstości elektronowej w pozycji 1, struktury „b” i „c” pozycji 3/4, natomiast struktury „d” i „e” pozycji 2/5. Widać więc, że potencjalnie istnieje możliwość równie silnego oddziaływania podstawnika na wszystkie pozycje pierścienia pentafulwenu. Jako ilościowa miara siły efektu podstawnikowego w poszczególnych pozycjach posłużyły mi obsadzenia NPA orbitali $2p_z$ poszczególnych atomów węgla. Aby porównać ze sobą różne pozycje przeprowadziłem liniowe regresje obsadzeń orbitali względem stałej Hammetta i porównałem nachylenia prostych. Dla korelacji pozycji 1, 2/5 oraz 3/4 współczynniki nachylenia prostych mają się jak: 0.12 do 0.022 do 0.042 z czego wynika, że najczulsza na efekty podstawnikowe jest pozycja 1, a najmniej czuła 2/5. Wszystkie korelacje cechowały się wysokim współczynnikiem korelacji. Aby określić stosunek siły efektu podstawnikowego w pozycjach *orto* i *para* benzenu oraz w pozycjach 1 i 3/4 pentafulwenu przeprowadzone zostały regresje obsadzeni orbitali $2p_z$ odpowiednich atomów węgla. Obliczenia wykazały, że w benzenie pozycja *orto* jest 1.44 razy czulsza na efekt podstawnikowy niż pozycja *para*, natomiast w pentafulwenu pozycja 1 jest aż 2.67 razy bardziej czuła na efekt podstawnikowy niż pozycja 3/4. Niestety atom węgla C1 w pentafulwenu nie może być podstawiony, tak więc siła oddziaływania podstawnika na tą pozycję nie może być wykorzystana w praktyce. Kolejną kwestią, którą przeanalizowałem jest siła oddziaływania podstawnika na cały pierścień. Oszacowania tej siły dokonałem analizując zakresy zmian indeksu pEDA dla pierścieni benzenu i pentafulwenu. Korelacja parametru pEDA pentafulwenu z parametrem pEDA benzenu dla badanego zakresu podstawników cechuje się wysokim współczynnikiem korelacji równym 0.95, natomiast współczynnik nachylenia prostej wynosi 1.44, co pozwala na oszacowanie, że układ pi-elektronowy pierścienia pentafulwenu jest 1.44 razy bardziej czuły na efekty podstawnikowe pi-elektronowe niż pierścienia benzenu.

2.2.2 Wpływ wiązań wodorowych oraz tautomerii.

[H5]. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, **Effect of aromatization of the ring on intramolecular H-bond in 3-hydroxy-4-formylo derivatives of fulvene**, Chem. Phys. Lett. 2011, 510, 53-56.

W publikacji tej przeanalizowałem wpływ tworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego na aromatyczność pierścienia pentafulwenowego. Badany układ modelowy przedstawiony jest na Rys.6.



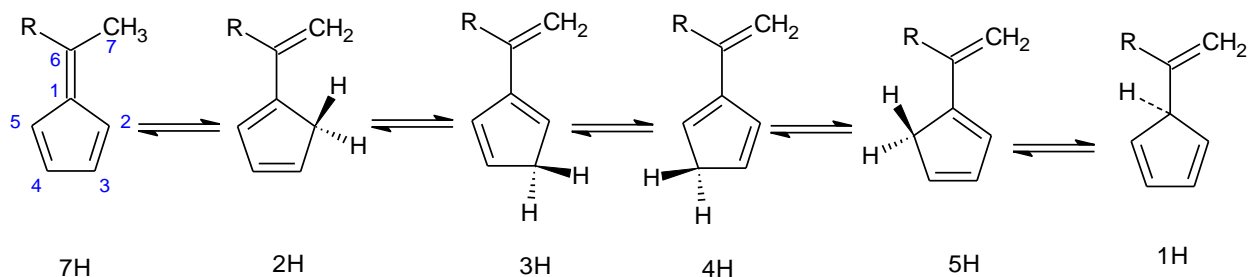
Rys.6. Struktura typu „zamknięta” (A) i „otwarta” (B) dla 3-hydroxy-4-formylopentafulwenu

Jest to cząsteczka pentafulwenu podstawiona w pozycji 3 przez grupę hydroksylową, a w pozycji 4 przez grupę karbonylową. Taki sposób podstawienia umożliwia tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, które jest maksymalnie oddalone od grupy metylenowej tak, aby wykluczyć interakcje steryczne mogące zaburzać wyniki. Ponadto podstawienie dokonane jest w pozycjach 3 i 4, które, jak to zostało wykazane w publikacji^[H3] są najbardziej czułe na efekt podstawnikowy, dzięki czemu możliwe będzie efektywne przebadanie jak ten układ zachowa się w przypadku podstawienia grupy metylenowej przez podstawnik. Ogółem w pracy przebadłem trzy typy układów: (1) wolny pentafulwen, (2) pentafulwen podstawiony przez grupę NH₂ w pozycji *egzo*, (3) kompleks pentafulwen-lit. Jako miary aromatyczności pierścienia zostały przyjęte następujące parametry: HOMA, NICS(1)_{zz}, pEDA, SA. Wiązanie wodorowe zostało scharakteryzowane następującymi parametrami punktu krytycznego wiązania w oparciu o analizę topologii gęstości

elektronowej w ramach teorii QTAIM: ρ_b (gęstość elektronowa), $\nabla^2 \rho_b$ (Laplacian gęstości elektronowej), ε (eliptyczność), H_b (gęstość energii całkowitej). Energia wiązania wodorowego była każdorazowo oszacowana jako różnica energii struktur typu A i B^[36] z Rys.6. Wartość ta rośnie wraz ze wzrostem donacji ładunku do pierścienia, czyli w szeregu: niepodstawiony < NH₂ < Li odpowiednio 7.07, 8.71 oraz 10.23 kcal/mol. Okazuje się, że aromatyczność pierścienia zmniejsza się w konsekwencji tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Zmianę tą potwierdzają wszystkie zastosowane indeksy aromatyczności. Przykładowo HOMA obniża się od wartości -0.182 dla struktury otwartej (B) do -0.211 dla struktury zamkniętej (A). W układzie podstawionym egzocyklicznie grupą NH₂ wartości HOMA wynoszą odpowiednio 0.308 i 0.289 dla układu otwartego i zamkniętego. Najwyraźniejszą różnicę można zauważyć w przypadku kompleksu z litem gdzie struktura otwarta charakteryzuje się wysoką wartością HOMA=0.408, natomiast struktura zamknięta znacznie obniżoną HOMA=0.280. Obliczone zostały też wartości HOMA pseudopierścienia tworzonego przez wiązanie C3-C4 oraz atomy węgla i tlenu grup CHO i OH. Wartości te zmieniają się w sposób przeciwny do zmian HOMA pierścienia pentafulwenu tzn. dla struktur zamkniętych są one wyższe. Jest to zgodne z przewidywaniami teorii wiązania wodorowego wspomaganego przez rezonans^[37].

[H10]. W. P. Oziminski, **Stability and aromaticity of tautomers and kinetics of proton transfer in 6-methylpentafulvene and its exo- substituted derivatives. A computational study**, Struct. Chem. 2012, in press, DOI: 10.1007/s11224-012-0125-9

W tej pracy przedmiotem badań jest tautomeria i aromatyczność układu 6-metylopentafulwenu. Ze względu na polaryzację cząsteczki pentafulwenu wynikającą z właściwości elektronoakceptorowych pierścienia pięcioczłonowego, grupa metylenowa posiada ładunek dodatni. W przypadku podstawienia jednego z atomów wodoru tej grupy grupą metylową można oczekiwać podwyższonej labilności protonów tej ostatniej podobnie jak w przypadku acetonu. Powstają zatem warunki umożliwiające zaistnienie zjawiska tautomerii prototropowej, czyli współwystępowaniu kilku izomerów strukturalnych, w których jeden z atomów wodoru może być przyłączony w różnych miejscach cząsteczki, czemu towarzyszy zmiana układu wiązań podwójnych. Możliwe formy tautomeryczne przedstawione są na Rys.7. Formą podstawową jest forma oznaczona jako 7H.



Rys.7. Formy tautomeryczne 6-metylopentafulwenu

W przypadku układu niepodstawionego, czyli gdy $R=H$, dominuje tautomer 7H, forma 2H jest o 2.23 kcal/mol mniej stabilna, natomiast pozostałe formy są jeszcze mniej stabilne. Aromatyczność form innych niż 7H jest znacznie niższa, natomiast w stanach przejściowych, które również były modelowane, następuje znaczący wzrost aromatyczności wykazany indeksami HOMA i pEDA. Spowodowane jest to przeniesieniem ładunku z migrującego protonu na pierścień i wyrównaniem długości wiązań. Przeanalizowany został także wpływ 17 podstawników na stabilność i aromatyczność tautomerów oraz stanu przejściowego 7H->2H. Wybrane podstawniki to: NH_2 , OH, F, Cl, CH_3 , CF_3 , BeH, BH_2 , $B(OH)_2$, BF_2 , CN, NO_2 , CHO, CFO, COCN, $COCH_3$, CCH. Wyniki obliczeń wskazują na fakt, że w przypadku podstawienia grupami CF_3 i COCN tautomer 2H jest najbardziej stabilny i dominuje w mieszaninie tautomerycznej. Przeprowadzone zostały regresje liniowe względnych energii form tautomerycznych, z których wynika, że energie form 3H, 4H i 5H korelują z wysokim współczynnikiem korelacji z energią formy 2H. Zależność aromatyczności badanych układów od podstawienia badana była przy pomocy parametrów pEDA i HOMA. Największy wpływ ma podstawnik na aromatyczność formy 7H i to głównie ten czynnik determinuje kolejność energetycznej stabilności form tautomerycznych. Jednak również aromatyczność form 2H i 4H zmienia się znacząco w zależności od podstawienia. Co więcej pEDA form 2H i 4H liniowo koreluje z pEDA formy 7H, natomiast dla form 1H, 3H i 5H takie korelacje nie występują. W związku z powyższymi obserwacjami wydaje się, że szczególnie korzystny energetycznie oraz zapewniający dobrą transmisję efektu podstawnikowego w badanych układach jest układ wiązań typu „cisoid” obecny w formach 2H i 4H. Także pEDA stanu przejściowego 7H->2H koreluje liniowo z pEDA formy 7H. W przypadku indeksu HOMA takich korelacji nie ma. Zbadany został także wpływ efektu rozpuszczalnikowego na stabilność form tautomerycznych. Zastosowałem modele PCM^[38] oraz SMD^[39], jako

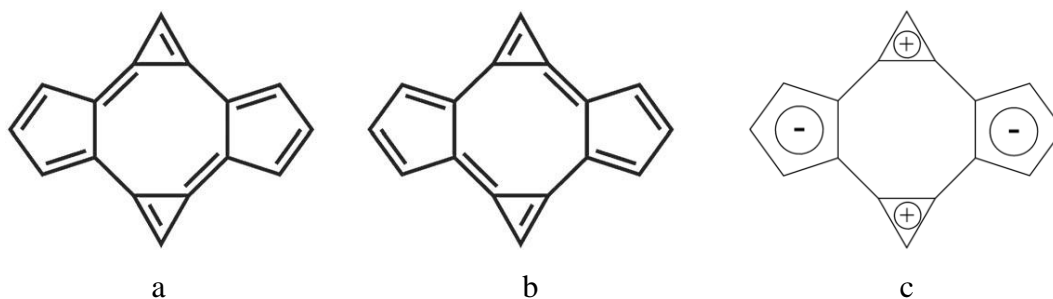
rozpuszczalnik zastosowana została woda, która jest przypadkiem granicznym ze względu na wysoką stałą dielektryczną. W przypadku większości podstawników rozpuszczalnik stabilizuje najbardziej formę 7H, przez co zwiększa różnicę energetyczną dzielącą tę formę od pozostałych tautomerów. Tylko dla podstawników COCN, CN, NO₂ oraz CFO rozpuszczalnik powoduje zmniejszenie różnicy energii formy 7H i 2H.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Na początku chciałbym omówić dwie prace, które nie znalazły się w cyklu habilitacyjnym, ale które ściśle nawiązują do tematyki cyklu.

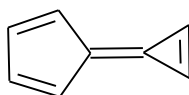
[11]. W. P. Oziminski, M. Palusiak, J. Dominikowska, T. M. Krygowski, R. W. A. Havenith, C. M. Gibson and P.W. Fowler, **Capturing the elusive aromaticity of bicalicene**, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15 (9), 3286 – 3293.

Przedmiotem badań opisanych w tej publikacji jest aromaticzność cząsteczki *trans*-bikalicenu. Układ ten jest wysoce aromatyczny, pomimo iż zawiera nominalnie 16 elektronów pi, a więc, zgodnie z regułą $4n+2$, powinien być antyaromatyczny. Omawiana cząsteczka składa się z dwóch pierścieni pięcioczłonowych oraz dwóch trójczłonowych. Aromatyzacja następuje ze względu na fakt, że pierścienie pięcioczłone są akceptorami ładunku, natomiast trójczłone donorami (posiadają 3 elektrony pi, a dążą do 2). Na Rys. 8 przedstawione są dwie struktury rezonansowe *trans*-bikalicenu o największych wagach obliczonych metodą NRT (Natural Resonance Theory),^[40] a także struktura tetrajonowa obrazująca przeniesienie ładunku z pierścieni trójczłonowych do pięcioczłonowych.



Rys.8. Dwie główne struktury rezonansowe (a) i (b) oraz struktura tetrajonowa (c) *trans*-bikalicenu

Układ bikalicenu można też rozpatrywać, jako składający się z dwóch połączonych jednostek kalicenowych (Rys. 9).



Rys.9. Struktura kalicenu

Indeksy aromatyczności pEDA oraz NICS mają podobne wartości dla kalicenu i *trans*-bikalicenu. Dla tego ostatniego układu wartość NICS(1)_{ZZ} dla pierścienia trójczłonowego to -11.1, a dla pięcioczłonowego -14.0. Natomiast pEDA wynosi -0.342 dla pierścienia trójczłonowego, a +0.350 dla pięcioczłonowego, co w pełni potwierdza przepływ gęstości pi-elektronowej pomiędzy systemami 5- i 3-członowymi. Niezwykłym zjawiskiem jest to, że HOMA dla wszystkich pierścieni przyjmuje wartości ponad dwukrotnie wyższe dla *trans*-bikalicenu w porównaniu do kalicenu. Racjonalizacji tego faktu dostarcza porównanie Rys.8 oraz Rys.9. O ile w *trans*-bikalicenie możliwe są (podobnie jak w benzenie) dwie główne struktury rezonansowe powodujące wyrównanie długości wiązań, w kalicenie takiej możliwości nie ma. Wartości HOMA dla kalicenu to 0.4 oraz 0.245 odpowiednio dla pierścieni trój- i pięcioczłonowych, natomiast dla *trans*-bikalicenu 0.857 oraz 0.678. Warto podkreślić także nietypowo wysoką aromatyczność pierścienia cyklooktatraenowego wbudowanego niejako w cząsteczkę bikalicenu. Do oszacowania aromatycznej stabilizacji bikalicenów zaprojektowane zostały specjalne reakcje izodesmiczne, które wskazują na znaczącą stabilizację *trans*-bikalicenu i destabilizację *cis*-bikalicenu w porównaniu do kalicenu. Bardziej pogłębiona analiza porównawcza różnych izomerów bikalicenu zawarta będzie w kolejnej przygotowywanej obecnie do druku pracy.

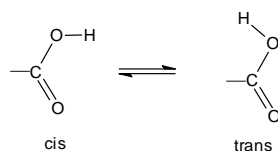
[I2] P. Cysewski, T. Jeliński, T.M. Krygowski, **W. P. Oziminski**, Factors influencing aromaticity: PCM studies of monosubstituted derivatives of fulvene, benzene and heptafulvene, 2012, Curr. Org. Chem. 2012, 16, 1920-1933.

Praca ta podejmuje szeroki temat wielowymiarowości aromatyczności^[41,42,43]. Istnieje bardzo wiele indeksów aromatyczności, przy czym w zależności od badanego zagadnienia niektóre z nich sprawdzają się bardziej, a inne mniej. Niektóre indeksy korelują ze sobą, w przypadku innych takie korelacje stwierdza się tylko dla pewnych klas cząsteczek albo nie ma ich wcale. W publikacji podjęta została próba wyłowienia najbardziej istotnych i niezależnych indeksów aromatyczności dla układów benzenu, penta- i heptafulwenu przy pomocy metody statystycznej PCA (Principal Component Analysis)^[44]. Przebadane układy zostały podstawione przez 21 podstawników. Dla każdego podstawionego układu przeprowadzono analizę PCA biorąc pod uwagę 32 parametry mogące charakteryzować aromatyczność, a reprezentujące jedno z czterech kryteriów: energetyczne, geometryczne, magnetyczne i elektronowe. W każdej z tych grup wyodrębniono indeks lub indeksy w największym stopniu

wyjaśniające zmienność układu w wyniku podstawienia. Dodatkowo, aby sprawdzić czy wnioski są niezależne od rozpuszczalnika oraz aby zbadać wpływ polarności środowiska na zmienność poszczególnych indeksów aromatyczności wszystkie obliczenia powtórzono dla pięciu rozpuszczalników o różnej stałej dielektrycznej. W wyniku przeprowadzonej analizy PCA z 32 początkowych indeksów aromatyczności wyodrębniono trzy niezależne indeksy w największym stopniu wyjaśniające zmienność układu przy podstawieniu: FLU, pEDA oraz $\nabla^2 \rho_{RCP}$. Zakres zmienności aromatyczności malał w następującej kolejności: pentafulwen > heptafulwen > benzen. W zależności od badanego indeksu aromatyczności obecność rozpuszczalnika zwiększała bądź też niwelowała różnice w oddziaływaniu efektu podstawnikowego na podstawiony penta- i heptafulwen. Wpływ rozpuszczalnika na aromatyczność podstawionego benzenu był znikomy.

[I3]. W.P. Oziminski, **Computational note on steric interactions within COOH moiety from the Natural Steric Analysis point of view**, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2009, 902, 114-115.

Trzecia publikacja, którą chciałbym omówić, jest tylko „notą obliczeniową” – computational note, ale ma ona dla mnie duże znaczenie, ponieważ była to pierwsza moja całkowicie samodzielna praca napisana po doktoracie. W pracy tej po raz pierwszy zastosowałem metodologię Natural Steric Analysis^[45] do badania oddziaływań wolnych par elektronowych. W grupie COOH znajdują się dwa atomy tlenu, z których jeden posiada jedną wolną parę elektronową, a drugi dwie. Według powszechnego mniemania grupa karboksylowa przyjmuje położenie *cis* (Rys. 10) ze względu na niekorzystne odpychanie par elektronowych należących do dwóch atomów tlenu w izomerze *trans*. W prezentowanej pracy postanowiłem zweryfikować prawdziwość tego przekonania.



Rys.10. Izomery *cis* i *trans* grupy karboksylowej

O ile w przypadku triazoli Naturalna Analiza Steryczna potwierdza związek niższej stabilności tautomeru 1H i odpychania wolnych par elektronowych azotu^[16], o tyle w

przypadku grupy karboksylowej nie stwierdziłem znaczących wkładów energetycznych pochodzących od odpychania wolnych par elektronowych atomów tlenu. Wszystkie destabilizujące interakcje w grupie COOH mają swoje źródło w oddziaływaniach typu wolna para-wiązanie, albo wiązanie-wiązanie. Ze względu na ograniczoną ilość miejsca w pracy typu „computational note” znaczna część wyników i dyskusji przeniesiona została do materiałów dodatkowych. W pracy wykonałem pochodzącą z teorii NBO (Natural Bond Orbital)^[46,47] analizę stabilizujących oddziaływań delokalizacji ładunku typu donor-akceptor. Okazuje się, że większa stabilność izomeru *cis* spowodowana jest głównie przez te oddziaływania. Dodatkowym czynnikiem zwiększającym stabilność formy *cis* może być istnienie bardzo słabego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Wykonałem dekompozycję energii tego wiązania w schemacie NEDA (Natural Energy Decomposition Analysis) stosując podział cząsteczki kwasu mrówkowego na dwa sposoby: (1) fragmenty HCOO⁻ i H⁺, oraz (2) fragmenty HCOO i H. Analiza wykazała, że dominującym wkładem w energię tego wiązania wodorowego jest wkład elektrostatyczny.

Pozostałe prace, które powstały po doktoracie, a które nie są włączone do cyklu habilitacyjnego można podzielić na trzy grupy: (1) tautomeria układów heterocyklicznych, (2) efekty podstawnikowe, (3) chemia koordynacyjna

(1) Tautomeria układów heterocyklicznych

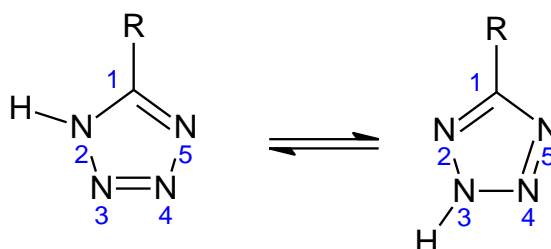
[14]. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, C.A. Ramsden, **Sigma- and pi- electron structure of aza-azoles**, J. Mol. Model. 2011, 17, 1427-1433.

Jest to pierwsza moja praca po doktoracie, w której powróciłem do tematyki azoli, ale tym razem nie w kontekście tautomerii, lecz aromatyczności. Przy zastosowaniu metodologii sEDA/pEDA zbadałem trendy w obsadzeniach elektronów sigma- i pi- zarówno poszczególnych atomów pierścienia jak i całych pierścieni w grupie 10 azoli – od pirolu do pentazolu. W miarę wzrostu liczby atomów azotu w pierścieniu całkowite obsadzenie systemu pi ulega zwiększeniu, a systemu sigma zmniejszeniu. Zmiany pEDA korelują liniowo ze zmianami NICS(1) – im więcej atomów azotu, tym wyższa aromatyczność wykazywana

przez te dwa indeksy. Najważniejszym wnioskiem pracy jest możliwość podziału całej klasy azoli na trzy podgrupy, gdzie kryterium jest liczba pirydynowych atomów azotu sąsiadujących z atomem pirolowym, oznaczana jako $N_{2,5}$. Grupę pierwszą, dla której $N_{2,5} = 0$ tworzą pirol, imidazol i 4H-1,2,4-triazol z wartością średnią $HOMA_{sr}=0.870$ i $ASE_{sr}=18.1$ kcal/mol. W grupie drugiej $N_{2,5} = 1$ zawierającej pirazol, 1H-1,2,4-triazol, 1H-1,2,3-triazol i 1H-tetrazol wartości aromaticzności są wyższe: $HOMA_{sr}=0.924$ oraz $ASE_{sr}=21.9$ kcal/mol. Trzecią grupę $N_{2,5} = 2$, o najwyższej aromaticzności: $HOMA_{sr}=0.944$ i $ASE_{sr}=26.6$ kcal/mol tworzą 2H-1,2,3-triazol, 2H-tetrazol i pentazol. Obecność tych trzech grup azoli widać wyraźnie na wykresach liniowych regresji obsadzeń pi względem obsadzeń sigma dla indywidualnych atomów. Wykresy takie zostały sporządzone oddzielnie dla atomu pirolowego, atomów pirydynowych oraz atomów węgla. Na wszystkich tych wykresach punkty układają się w trzy proste o wysokich współczynnikach korelacji. Proste te odpowiadają trzem grupom azoli o $N_{2,5}=0,1,2$.

[15]. W. P. Oziminski, T.M. Krygowski, **Comparison of the substituent effects in tetrazole systems and benzene. A computational study**, Tetrahedron 2011, 67, 6316-6321.

Tematem publikacji są badania wrażliwość na efekt podstawnikowy pi całego pierścienia tetrazolowego oraz poszczególnych pozycji w tym pierścieniu przy pomocy rozdziału sigma/pi elektronowego dokonanego w ramach metodologii sEDA/pEDA. Zmienność systemu pi pierścienia tetrazolowego pod wpływem podstawnika jest nieco mniejsza niż benzenu, co wykazane zostało przez porównanie nachyleń regresji pEDA tetrazolu i pEDA benzenu względem stałej Hammetta. Natomiast działanie efektu podstawnikowego na poszczególne pozycje pierścienia tetrazolowego jest bardzo zróżnicowane. Schematycznie formy tautomeryczne 1H i 2H tetrazolu przedstawione są na Rys.11.



Rys.11. Formy tautomeryczne i schemat numeracji atomów podstawionego tetrazolu

Okazuje się, że pozycja 4 w obu tautomerach jest praktycznie niewrażliwa na efekty podstawnikowe. Zostało to wyjaśnione na gruncie teorii rezonansu brakiem możliwości stworzenia jednowzbudzonej struktury rezonansowej, w której ładunek pochodzący ze sprzężenia z podstawnikiem byłby zdelokalizowany w pozycji 4. Z kolei największą czułość na efekt podstawnikowy wykazują pozycje 5 w 1H-tetrazolu oraz 2 w 2H-tetrazolu. Pirolowy atomu azotu wykazuje mniejszą wrażliwość na efekt podstawnika, zwłaszcza w przypadku 2H-tetrazolu.

[I6]. W. P. Oziminski, **Tautomeric equilibria and aromaticity of phosphodiazoles. An ab initio study**, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 980, 92–100.

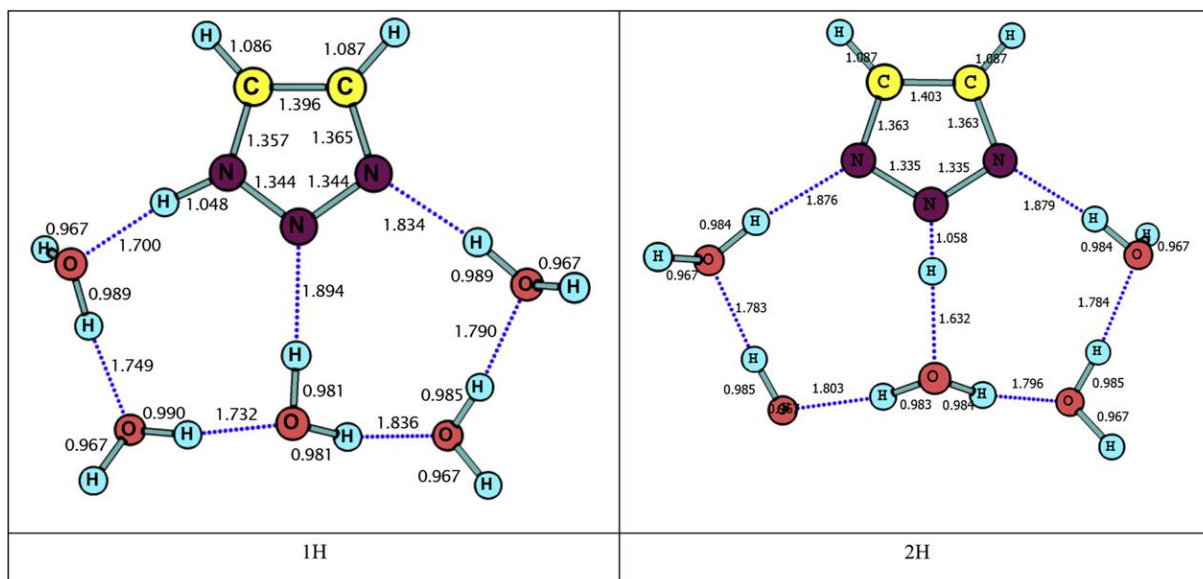
Praca ta, dotycząca tautomerii fosfodiazoli, ma dwa aspekty. Z jednej strony zbadalem energetykę form tautomerycznych i jej związek z aromatycznością, z drugiej, strukturę tych układów, rozkład przestrzenny i oddziaływania par elektronowych azotu i fosforu. Ogółem w pracy przeanalizowałem wszystkie możliwe izomery strukturalne oraz tautomery fosfodiazoli tzn. układów pięcioczłonowych zawierających dwa atomy azotu i jeden fosforu. Obliczenia na poziomie MP2/cc-pVTZ wskazują, że najstabilniejsze są te formy tautomeryczne, w których „tautomeryczny” atom wodoru przyłączony jest do atomu azotu. Aromatyczność wyrażana była w postaci indeksów pEDA oraz NICS(1)_{zz}, który korelowały ze sobą w wysokim stopniu. Indeksu HOMA nie mogłem zastosować ze względu na brak parametryzacji wiązań P-N. Energie swobodne Gibbsa form tautomerycznych korelują z indeksem pEDA z wysokim współczynnikiem korelacji, co świadczy o związku stabilności tautomerów z aromatycznością. Ważną częścią pracy była analiza rozkładów przestrzennych i oddziaływań wolnych par elektronowych. Rozkład przestrzenny tych par został zwizualizowany przy pomocy map Laplacianu gęstości elektronowej, które według teorii QTAIM mogą służyć do obrazowania obszarów koncentracji gęstości elektronowej. Energia destabilizującego oddziaływania sterycznego par została oszacowana przy pomocy metody Natural Steric Analysis. W pracy pokazałem odmiennosc rozkładu przestrzennego par elektronowych należących do azotu i fosforu oraz należących do atomów typu pirydynowego i pirolowego. Odmiennosc ta ma swoje odzwierciedlenie w energetyce oddziaływania par. W przypadku wolnych par należących do dwóch pirydynowych atomów azotu energia ta

kształtuje się w granicach 4-9 kcal/mol, czyli znacznie więcej niż w 1,2,3-triazolu^[16]. Natomiast, gdy jedna z par należy do fosforu, energia ta jest znacznie mniejsza – od 0.5 do 2.5 kcal/mol. Zjawiska te mają swoje przełożenie na stabilność form tautomerycznych.

[17]. W. P. Oziminski, **Theoretical study on solvent effect influence on 1,2,3-triazole tautomeric equilibrium. A comparison of incremental microsolvation and continuum solvation model approaches**, Tetrahedron 2013, 69, 3197-3205.

Praca ta jest próbą określenia najdokładniejszej metody obliczania energii tautomerizacji 1,2,3-triazolu w środowisku wodnym, jak również pewnym podsumowaniem dotychczasowych badań w tej dziedzinie, co jest tym ważniejsze, że w literaturze jest dużo doniesień pozostających ze sobą w sprzeczności. Zaproponowałem trzy modele solwatacji badanego układu: (1) model continuum, (2) model mikrosolvatacji w fazie gazowej (3) model mikrosolvatacji w środowisku wodnym modelowanym modelem kontinuum. Model (1) daje dobre wyniki w porównaniu do eksperymentu, zarówno w wersji PCM (Gaussian 09), SMD jak i CPCM. Wartość eksperymentalna energii Gibbsa tautomerizacji 1,2,3-triazolu to 0.48 kcal/mol, natomiast model PCM daje 0.77 kcal/mol. Model (2) czyli mikrosolvatacja w fazie gazowej została przeprowadzona przez tworzenie kompleksów triazol-woda zawierających od 1 do 5 cząsteczek wody. W tym przypadku można prawidłowo zaobserwować trend zmniejszającej się różnicy energii swobodnej Gibbsa tautomerów, jednak wartość, do której zmierza ta różnica tzn. około 1.9 kcal/mol, jest znacząco przesunięta w stosunku do wartości eksperymentalnej. Jest to spowodowane tym, że ze względu na ograniczoną liczbę cząsteczek wody zostały one umieszczone tylko po jednej stronie cząsteczki triazolu, tak, aby wychwycić wszystkie istotne oddziaływania specyficzne triazol-woda. Niestety konsekwencją takiego rozmieszczenia cząsteczek wody w klastrach jest sztucznie zmieniona wartość momentu dipolowego, co przyczynia się do zafałszowania wyników energetycznych. Aby prawidłowo odtworzyć energetykę tego układu tylko przy pomocy mikrosolvatacji w fazie gazowej należałoby zastosować znacznie większą liczbę cząsteczek wody rozmieszczonych wokół triazolu. Tym niemniej przeprowadzenie tego studium dostarcza informacji na temat trendów występujących podczas przyłączania kolejnych cząsteczek wody. Stanowi też cenne ostrzeżenie przed stosowaniem arbitralnej liczby cząsteczek wody w badaniach mikrosolvacyjnych – wartość energii tautomerizacji w przypadku klastra z 3 cząsteczkami wody znacząco odbiega od trendu. Przeprowadzenie

studium tylko takiego układu dałoby wyniki zafałszowane. Prezentowana praca pokazuje, że studium mikrosolvatacji musi być prowadzone inkrementalnie, a rezultaty są ważne tylko, jeżeli zostanie zaobserwowana konwergencja wyników. Trzeci model będący w istocie połączeniem modeli (1) i (2), a więc mikrosolvatacja w roztworze wodnym dostarczyła wartości najbardziej zgodnych z eksperymentem – energia Gibbsa tautomerizacji wyniosła w tym przypadku 0.19 kcal/mol. Struktury klastrów zawierający pięć cząsteczek wody przedstawione są na Rys. 12.



Rys.12. Klastry (triazol)(H₂O)₅ dwóch form tautomerycznych 1,2,3-triazolu zoptymalizowane na poziomie (PCM) MP2/aug-cc-pVDZ

Podane wartości liczbowe dotyczą głównego modelu obliczeniowego zastosowanego w pracy: MP2/aug-cc-pVDZ. Dokonałem także porównania z dwoma metodami DFT: B3LYP i wB97DX. Metody DFT dają w tym przypadku wyniki gorsze od MP2, ale nie odbiegające w sposób znaczący. Warto podkreślić dobrą zgodność modelu B3LYP będącego standardem w obliczeniowej chemii organicznej ze znacznie bardziej wyrafinowanym modelem wB97DX.

(2) Efekty podstawnikowe.

[18]. W.P. Oziminski, T.M. Krygowski, **Natural bond orbital (NBO) analysis of the angular group induced bond alternation (AGIBA) substituent effect**, J. Phys. Org. Chem. 2010, 23, 551–556.

W tej pracy badałem efekt podstawnikowy AGIBA (Angular Induced Bond Alternation)^[48] stosując dwie metody obliczania wag struktur rezonansowych: HOSE (Harmonic Oscillator Stabilization Energy)^[49] oraz zastosowaną też w pracy dotyczącej bikalicenów^[11] metodę NRT. Z efektem AGIBA mamy do czynienia w pochodnych benzenu podstawionych niesymetrycznymi grupami takimi jak OCH₃ oraz NO (Rys. 13). Obecność lub brak wiązania podwójnego pomiędzy atomami podstawnika znajduje swoje odzwierciedlenie w geometrii i rozkładzie ładunków w pierścieniu benzenowym.



Rys.13. Struktury rezonansowe o niższej energii w zależności od podstawnika

W pracy obliczyłem wagi struktur rezonansowych dla 11 podstawników XY przy pomocy dwóch metod – (1) HOSE, metody bazującej wyłącznie na parametrach geometrycznych – (2) NRT, metody kwantowochemicznej opartej o teorię NBO. Okazało się, że wagi obliczone według tych stosujących zupełnie inne podejście metodologii, dobrze ze sobą korelują. Obliczenia potwierdziły, że w przypadku podstawnika posiadającego pojedyncze wiązanie przeważa struktura typu 1 (Rys.13), natomiast dla podstawnika posiadającego podwójne wiązanie preferowana jest struktura typu 2. Obliczone zostały również ładunki NPA oraz ładunki SAR (Substituent Active Region)^[50] dla atomów węgla C2 i C6, których większa zmienność potwierdziła większą czułość na efekt podstawnikowy pozycji 2. Dodatkowo, wykorzystując metodologię NBO, zdefiniowałem parametr NSSE (Natural Substituent Stabilization Energy) jako energię oddziaływania podstawnika z pierścieniem dla danej struktury rezonansowej. Wyniki tych obliczeń również wskazywały na faworyzowanie

struktury typu 2 przez podstawniki posiadające wiązanie podwójne i vice versa. Ponadto energie NSSE i wagi struktur uzyskane przy pomocy teorii NRT korelowały ze sobą liniowo.

[I9]. T. M. Krygowski, M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański, W. P. Oziminski, P. Bultinck, **Substituent Effects in 1,4-disubstituted Benzene and Cyclohexadiene. Olefinic vs Aromatic Electron Shift Pathway of the Substituent Effect**, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 984, 36–42.

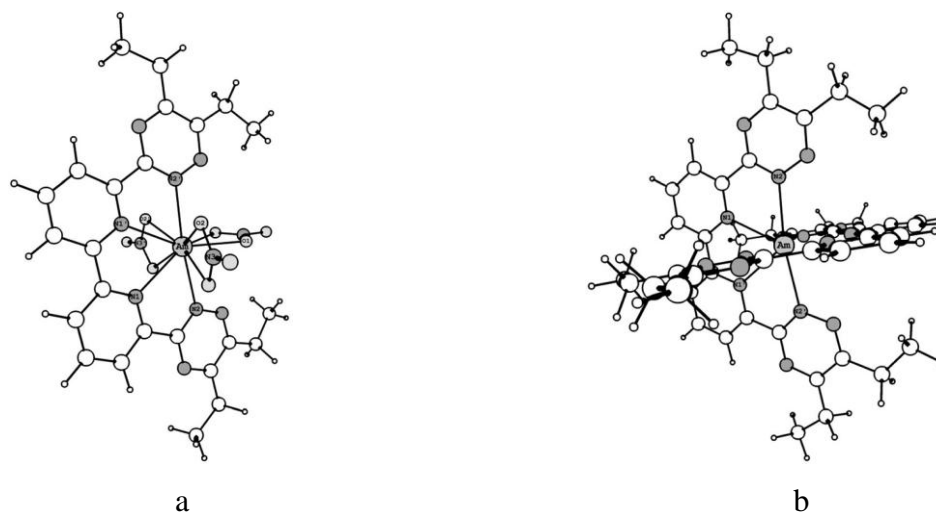
Tematem tej pracy były różnice w transmisji pi-elektronowych efektów podstawnikowych pomiędzy dwoma podstawnikami poprzez fragment butadienowy w dwóch różnych środowiskach molekularnych: benzenu i cyklobutadienu. Przebadane zostały układy, w których jeden z podstawników (NO_2 lub OH) był stały, a drugi zmienny – wybierany ze zbioru 19 podstawników o zróżnicowanych właściwościach pi-elektronowych: BH_2 , $\text{B}(\text{OH})_2$, CCH , CH_3 , CHO , Cl , CN , COCH_3 , COCl , CONH_2 , COOCH_3 , COOH , F , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NO , NO_2 , OCH_3 , OH . Jako parametry określające czułość na podstawienie zastosowano HOMA, pEDA, SESE, a także indeksy multicentrowe $\text{MCI}^{[51]}$ i podatność magnetyczną. Wyniki wskazują na dużo większą zmienność badanych parametrów w przypadku układu cyklobutadienowego, co wynika z pewnej inercji chemicznej układu wiązań w benzenie, który będąc w pełni aromatycznym przeciwstawia się zmianom wywołanym przez podstawniki.

(3) Chemia koordynacyjna.

[I10]. J. Narbutt, W. P. Oziminski, **Selectivity of bis-triazinyl bipyridine ligands for americium(III) in Am/Eu separation by solvent extraction. Part 1. Quantum mechanical study on the structures of BTBP complexes and on the energy of the separation**, *Dalton Trans.* 2012, 41, 14416-14424.

Jest to pierwsza z trzech opublikowanych przeze mnie prac poświęconych obliczeniowej chemii nieorganicznej, które chciałbym tutaj pokrótce omówić. Motywacją do podjęcia tej pracy była chęć wyjaśnienia większej selektywności wiązania jonów ameryku(III) niż europu(III) przez ligand N-donorowy BTBP, co jest podstawą opracowanego

w ostatnich latach procesu przemysłowego oddzielenia aktynowców od lantanowców. Praca jest częścią międzynarodowego programu ACSEPT (Actinide reCycling by SEParation and Transmutation). Struktury kompleksów ameryku i europu z jednym i dwoma ligandami BTBP (Rys. 14) zoptymalizowałem na poziomie B3LYP/6-31(d) stosując potencjały pseudorelatywistyczne Stuttgart-Dresden^[52,53] dla atomów metali bloku f.



Rys.14. Kompleks ameryku z (a) jedną i (b) dwoma cząsteczkami BTBP

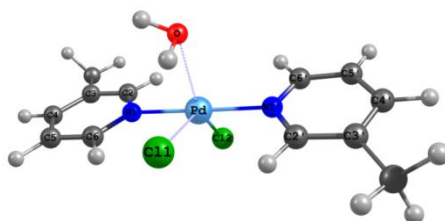
Różnice w trwałości termodynamicznej kompleksów obliczyłem na poziomie single point MP2/6-311G(d,p) przy pomocy specjalnie zaprojektowanej modelowej reakcji, w której kompleks europu z ligandem(BTBP) reaguje z uwodnionym jonem ameryku dając w rezultacie kompleks ameryku z ligandem i uwodniony jon europu. Jeżeli taka reakcja jest egzotermiczna, świadczy to o większej trwałości produktów, a więc układu z kompleksem ameryku z ligandem. Przy zastosowaniu tego modelu obliczeniowego i dodatkowym uwzględnieniu rozpuszczalnika poprzez model PCM uzyskałem wartości energii -20.7 kJ/mol dla kompleksu z jedną cząsteczką BTBP i -11.2 kJ/mol dla kompleksu z dwoma cząsteczkami BTBP. Przeanalizowany został także rozkład ładunków NPA w kompleksie metodą NBO 5.0 i na tej podstawie stwierdziłem większą donację ładunku z liganda na jon ameryku niż europu. Jak wskazuje tytuł publikacji jest to pierwsza część dwuczęściowego cyklu. Druga część jest obecnie przygotowywana do druku i dotyczy analizy wiązań w badanych kompleksach metodami NBO, CMO (Canonical Molecular Orbitals)^[54] oraz QTAIM. Wyniki badań wskazują na bardziej kowalencyjny charakter wiązań w przypadku kompleksów ameryku niż europu.

[I11]. A. Krogul, J. Cedrowski, K. Wiktorska, W. P. Ozimiński, J. Skupińska, G. Litwinienko, **Crystal structure, electronic properties and cytotoxic activity of palladium chloride complexes with monosubstituted pyridines**, Dalton Trans. 2012, 41, 658-666.

W pracy tej zajmowałem się modelowaniem molekularnym kompleksów palladu z pirydyną o właściwościach przeciwnowotworowych. Wykonałem optymalizację geometrii oraz modelowanie widm UV-VIS metodą TDDFT^[55]. W oparciu o zarejestrowane i obliczone widma możliwa była ich interpretacja, przypisanie poszczególnych przejść elektronowych i określenie charakteru niektórych z nich jako MLCT (metal-ligand charge transfer) lub LMCT (ligand-metal charge transfer). W pracy określiłem też przybliżoną kompozycję orbitali biorących udział we wzbudzeniach, jak również zmiany tej kompozycji towarzyszące przejściom elektronowym.

[I12]. A. Krogul, J. Cedrowski, K. Wiktorska, W. P. Oziminski, J. Skupinska, G. Litwinienko, **Biological activity of Pd(II) complexes with mono- and disubstituted pyridines – experimental and theoretical studies**, Bioorg. Med. Chem. Lett. in press, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.02.058>

Jest to druga praca poświęcona kompleksom palladu z pirydyną o właściwościach cytotoksycznych. Jeden z kompleksów pokazany jest na Rys.15. W pracy tej modelowałem proces hydrolyzy tych kompleksów w celu określenia zależności pomiędzy aktywnością biologiczną, a szybkością hydrolyzy. Obliczyłem zarówno parametry termodynamiczne jak i kinetyczne hydrolyzy.



Rys.15. Stan przejściowy pierwszego stopnia hydrolyzy kompleksu PdCl₂(3-MePy)₂

Dla sześciu kompleksów, w których cząsteczki pirydyny podstawione były grupami metylowymi bądź atomami chloru wymodelowałem pięciokoordynacyjny stan przejściowy dla pierwszego stopnia hydrolyzy według mechanizmu addycji-eliminacji. Okazało się, że aktywności biologiczna jest wyraźnie skorelowana z szybkością hydrolyzy.

Odnosiniki literaturowe

Prace własne stanowiące cykl habilitacyjny:

- H1. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, M. Palusiak, P. W. Fowler, A. D. McKenzie, Aromaticity of substituted fulvene derivatives: substituent-dependent ring currents, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 10740-10745.
- H2. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, P. W. Fowler, A. Soncini, Aromatization of Fulvene by Complexation with Lithium, *Org. Lett.* 2010, 12, 4880-4883.
- H3. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, Natural Bond Orbital approach to the transmission of substituent effect through the fulvene and benzene ring systems, *J. Mol. Model.* 2011, 17, 565-572.
- H4. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, Aromatization of rings of fulvene and heptafulvene due to the through space interactions in [34]3,4,6,6-fulvene-4,5,8,8-heptafulvene-cyclophane, *Comput. Theoret. Chem.* 2011, 965, 240-243.
- H5. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, Effect of aromatization of the ring on intramolecular H-bond in 3-hydroxy-4-formyl derivatives of fulvene, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 510, 53-56.
- H6. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, M. K. Cyrański, Aromatic character of heptafulvene and its complexes with halogen atoms, *J. Mol. Model.* 2012, 18, 2453–2460.
- H7. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, S. Noorizadeh, Aromaticity of pentafulvene's complexes with alkaline metal atoms, *Struct. Chem.* 2012, 23, 931–938.
- H8. W. P. Oziminski, Structural motifs, thermodynamic properties, bonding and aromaticity of sandwich complexes formed by alkaline earth metals with pentafulvene. A theoretical approach, *J. Organomet. Chem.* 2012, 708-709, 10-17.
- H9. W. P. Oziminski, T. M. Krygowski, Aromaticity of heptafulvene charge transfer complexes with lithium and caesium atoms. A computational approach, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 998, 46-50.
- H10. W. P. Oziminski, Stability and aromaticity of tautomers and kinetics of proton transfer in 6-methylpentafulvene and its exo-substituted derivatives. A computational study, *Struct. Chem.* 2012, in press, DOI: 10.1007/s11224-012-0125-9

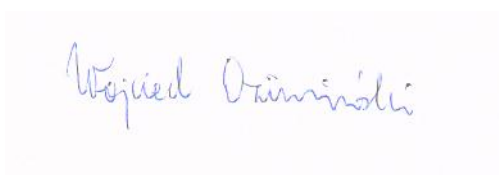
Prace własne poza cyklem habilitacyjnym opublikowane po doktoracie

- I1. W. P. Oziminski, M. Palusiak, J. Dominikowska, T. M. Krygowski, R. W. A. Havenith, C. M. Gibson and P.W. Fowler, Capturing the elusive aromaticity of bicalicene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15 (9), 3286 – 3293.
- I2 P. Cysewski, T. Jeliński, T.M. Krygowski, W. P. Oziminski, Factors influencing aromaticity: PCM studies of monosubstituted derivatives of fulvene, benzene and heptafulvene, 2012, *Curr. Org. Chem.* 2012, 16, 1920-1933.
- I3. W.P. Oziminski, Computational note on steric interactions within COOH moiety from the Natural Steric Analysis point of view, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2009, 902, 114-115.
- I4. T. M. Krygowski, W. P. Oziminski, C.A. Ramsden, Sigma- and pi- electron structure of aza-azoles, *J. Mol. Model.* 2011, 17, 1427-1433.
- I5. W. P. Oziminski, T.M. Krygowski, Comparison of the substituent effects in tetrazole systems and benzene. A computational study, *Tetrahedron* 2011, 67, 6316-6321.
- I6. W. P. Oziminski, Tautomeric equilibria and aromaticity of phosphodiazoles. An ab initio study, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 980, 92–100.
- I7. W. P. Oziminski, Theoretical study on solvent effect influence on 1,2,3-triazole tautomeric equilibrium. A comparison of incremental microsolvation and continuum solvation model approaches, *Tetrahedron* 2013, 69, 3197-3205.
- I8. W.P. Oziminski, T.M. Krygowski, Natural bond orbital (NBO) analysis of the angular group induced bond alternation (AGIBA) substituent effect, *J. Phys. Org. Chem.* 2010, 23, 551–556.
- I9. T. M. Krygowski, M. A. Dobrowolski, M. K. Cyrański, W. P. Oziminski, P. Bultinek, Substituent Effects in 1,4-disubstituted Benzene and Cyclohexadiene. Olefinic vs Aromatic Electron Shift Pathway of the Substituent Effect, *Comput. Theoret. Chem.* 2012, 984, 36–42.
- I10. J. Narbutt, W. P. Oziminski, Selectivity of bis-triazinyl bipyridine ligands for americium(III) in Am/Eu separation by solvent extraction. Part 1. Quantum mechanical study on the structures of BTBP complexes and on the energy of the separation, *Dalton Trans.* 2012, 41, 14416-14424.
- I11. A. Krogul, J. Cedrowski, K. Wiktorska, W. P. Ozimiński, J. Skupińska, G. Litwinienko, Crystal structure, electronic properties and cytotoxic activity of palladium chloride complexes with monosubstituted pyridines, *Dalton Trans.* 2012, 41, 658-666.
- I12. A. Krogul, J. Cedrowski, K. Wiktorska, W. P. Oziminski, J. Skupinska, G. Litwinienko, Biological activity of Pd(II) complexes with mono- and disubstituted pyridines – experimental and theoretical studies, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* in press, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.02.058>

Pozostałe odnośniki literaturowe

- ¹ J. H. Day, Chem. Rev. 1953, 53, 167.
- ² E. D. Bergmann, Chem. Rev. 1968, 68, 41.
- ³ R. Gleiter, C. Bleiholder, R. Rominger, Organometallics 2007, 26, 2850.
- ⁴ J. J. Eisch, F. A. Owuor, X. Shi, Polyhedron, 2005, 24, 1325.
- ⁵ A. Z. Kreindlin, M. A. Rybinskaya, Russ. Chem. Rev. 2004, 73, 417.
- ⁶ R. L. Berrios, J. L. Arbiser, Arch. Biochem. Biophys. 2011, 508, 222.
- ⁷ J. L. Segura, N. Martin, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1372.
- ⁸ M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, Chem. Rev. 2004, 104, 4891.
- ⁹ C. Dahlstrand, K. Yamazaki, K. Kilsa, H. Ottosson, J. Org. Chem. 2010, 75, 8060.
- ¹⁰ S. R. Marder, Chem. Comm. 2006, 131.
- ¹¹ J. Kruszewski, T. M. Krygowski, Tetrahedron Lett. 1972, 3839.
- ¹² T. M. Krygowski, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1993, 33, 70.
- ¹³ M. K. Cyrański, Chem. Rev. 2005, 105; isodesmic reaction #11 in Table 13, p 3793.
- ¹⁴ G. W. Wheland, D. E. Mann, J. Chem. Phys. 1949, 17, 264.
- ¹⁵ A. Bauder, C. Keller, M. Neuenschwander, J. Mol. Spectrosc., 1976, 63, 281.
- ¹⁶ W. P. Oziminski, J. C. Dobrowolski, J. Phys. Org. Chem. 2009, 22, 769.
- ¹⁷ B. T. Stępień, T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, J. Org. Chem. 2002, 67, 5987.
- ¹⁸ B. T. Stępień, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, Chem. Phys. Lett. 2001, 350, 537.
- ¹⁹ M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- ²⁰ A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 1985, 83, 735.
- ²¹ P. v. R. Schleyer, C. Maerker, H. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikemma Hommes, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6317.
- ²² E. D. Glendening, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2473.
- ²³ E. D. Glendening, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 11936.
- ²⁴ R. W. A. Havenith, P. W. Fowler, E. Steiner, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2002, 2, 502.
- ²⁵ S. Noorizadeh, E. Shakerzadeh, Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 4742.
- ²⁶ R. W. F. Bader, Chem. Rev. 1991, 91, 893.
- ²⁷ H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, Org. Lett. 2006, 8, 863.
- ²⁸ S. C. Siekierski, John Burgess, *Concise Chemistry of the Elements*, Woodhead Publishing, 2002.
- ²⁹ T. Ziegler, A. Rauk, Theor. Chim. Acta 1977, 46, 1.
- ³⁰ F. M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, D.B. Boyd, Rev. Comput. Chem. 2000, 15, 1.
- ³¹ G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, T. Ziegler, J. Comput. Chem. 2001, 22, 931.
- ³² F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, Rev. Comput. Chem. 2000, 15, 1.
- ³³ S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 6523.
- ³⁴ R. F. Childs, M. Mahendran, S. D. Zweep, G. S. Shaw, S. K. Chadda, N. A. D. Burke, B. E. George, R. Faggiani, C.J.L. Lock, Pure Appl. Chem. 1986, 58, 111.
- ³⁵ E. Steiner, P. W. Fowler, J. Phys. Chem. 2001, 105, 9553.
- ³⁶ S. J. Grabowski, J. Mol. Struct. 2001, 562, 137.
- ³⁷ G. Gilli, F. Belluci, V. Ferretti, V. Bertolesi, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 1023.
- ³⁸ G. Scalmani, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 2010, 132, 114110.
- ³⁹ A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar J. Phys. Chem. B 2009, 113, 6378.
- ⁴⁰ E. D. Glendening, F. Weinhold, J. Comput. Chem. 1998, 19, 593.
- ⁴¹ A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski, K. Jug, J. Org. Chem. 1998, 63, 5228.
- ⁴² M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. V. R. Schleyer, J. Org. Chem. 2002, 67, 1333.
- ⁴³ A. R. Katritzky, P. Barczynski, G. Musumarra, D. Pisano, M. Szafran, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7.
- ⁴⁴ R. I. Zalewski in: *Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields*; R. I. Zalewski, T. M. Krygowski, J. Shorter; Elsevier: Amsterdam, 1991, 456.
- ⁴⁵ J. K. Badenhoop, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 1997, 107, 5406.
- ⁴⁶ F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

-
- ⁴⁷ A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 1988, 88, 899.
⁴⁸ T. M. Krygowski, R. Anulewicz, A. Jarmuła, T. Bak, D. Rasala, S. T. Howard, Tetrahedron 1994, 46, 13155.
⁴⁹ T. M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, Acta Cryst. 1983, B39,732.
⁵⁰ N. Sadlej-Sosnowska, Chem. Phys. Lett. 2007, 447, 192.
⁵¹ P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme, J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 706.
⁵² W. Kuchle, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, J. Chem. Phys. 1994, 100, 7535.
⁵³ M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 1989, 90, 1730.
⁵⁴ W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
⁵⁵ R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. 1998, 109, 8218.



Wojciech Daminoli