



Uniwersytet
Wrocławski

dr Maciej Witwicki

Uniwersytet Wrocławski
Wydział Chemii

Właściwości strukturalne, elektronowe i reaktywność rodników
tlenowych, tlenowo-azotowych oraz fosforowych – badania
spektroskopowe EPR i modelowanie molekularne

– Autoreferat –

Spis treści

I Imię i nazwisko, dane osobowe.....	5
II Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.....	5
III Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	5
IV Wskazanie osiągnięcia naukowego.....	5
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	5
b) Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe.....	6
c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	9
Wstęp i cel ogólny przeprowadzonych badań.....	9
Stosowana metodologia badawcza.....	11
Identyfikacja zmian zachodzących w strukturze molekularnej i elektronowej rodników o-semichinonowych w wyniku ich oddziaływania z jonami Ca^{2+} oraz skorelowanie tych zmian ze zmianami składowych tensora g	21
Identyfikacja centrów spinowych powstających w reakcji fenoli (również polifenoli) z kationami Hg^{2+}	28
Identyfikacja struktury trwałych rodników występujących w kwasach huminowych.....	34
Ustalenie, czy karbaryl i karbofuran (substancje aktywne wielu insektycydów) mogą ulegać rodnikowej degradacji.....	38
Teoretyczna interpretacja widm EPR rodnika iminoksyłowego otrzymanego z oksymu o-fluoroacetofenonu.....	42
Analiza teoretyczna struktury molekularnej i elektronowej rodników fosforylowych, skorelowanie g i A ze strukturą tych rodników.....	45
Podsumowanie osiągnięcia naukowego.....	53
Podsumowanie pozostałych osiągnięć naukowych.....	54
Dalsze plany badawcze.....	55
Literatura cytowana.....	56

I Imię i nazwisko, dane osobowe

Imię:	Maciej	Data urodzenia:	11 listopada 1983
Nazwisko:	Witwicki	Miejsce urodzenia:	Bystrzyca Kłodzka

II Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

2011: **Doktor chemii**, Uniwersytet Wrocławski
Specjalność: *Chemia fizyczna i teoretyczna*
Tytuł rozprawy: *Tensor g jako kryterium struktury molekularnej i elektronowej rodników o-semichinonowych i ich kompleksów z metalami. Badania EPR i DFT*

2007: **Magister chemii**, Uniwersytet Wrocławski

III Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2012 – obecnie: **Adiunkt**, Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii
2011 – 2012: **Asystent**, Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

IV Wskazanie osiągnięcia naukowego

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. 2017 r. poz. 1789)

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Wyjaśnienie właściwości molekularnych i reaktywności rodników tlenowych, tlenowo-azotowych oraz fosforowych – badania spektroskopowe EPR i modelowanie molekularne

b) Cykl publikacji powiązanych tematycznie składających się na osiągnięcie naukowe

8 prac o sumaryczny IF według roku opublikowania wynoszącym 28,665

„*” oznacza autora korespondencyjnego

H1. Witwicki Maciej*, Jezierska Julia

Protonated o-semiquinone radical as a mimetic of the humic acids native radicals: a DFT approach to the molecular structure and EPR properties

Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 86, 384-391

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.03.010>

IF za rok opublikowania (2012): 3,884

Cytowania niezależne: 2

IF obecnie (za rok 2017): 4,690

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Sformułowanie problemu naukowego, dobór metodyki do rozwiązania problemu naukowego, dobór modeli molekularnych do obliczeń DFT, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT, opracowanie i interpretację wyników obliczeń, a także ich dyskusję na tle wybranych wyników literaturowych, sformułowanie wniosków, przygotowanie rysunków i tabel, przygotowanie manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów. **Mój udział procentowy szacuję na 90%**

H2. Witwicki Maciej*, Jezierska Julia

DFT insight into o-semiquinone radicals and Ca²⁺ ion interaction: structure, g tensor, and stability

Theoretical Chemistry Accounts, 2013, 132, 1-13

<https://doi.org/10.1007/s00214-013-1383-3>

IF za rok opublikowania (2013): 2,143

Cytowania niezależne: 3

IF obecnie (za rok 2017): 1,545

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Współudział w sformułowaniu problemu naukowego, współudział w doborze metodyki do rozwiązania problemu naukowego, współudział w interpretacji widm EPR, dobranie modeli molekularnych do obliczeń, dobór metod obliczeniowych do rozwiązania problemu naukowego, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT, opracowanie i interpretację danych uzyskanych z obliczeń DFT, współudział w dyskusji wyników i sformułowaniu wniosków, przygotowanie części rysunków i tabel, współudział w przygotowaniu manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i współudział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. **Mój udział procentowy szacuję na 50%**

H3. Witwicki Maciej*, Jerzykiewicz Maria, Ozarowski Andrew

Understanding natural semiquinone radicals–multifrequency EPR and relativistic DFT studies of the structure of Hg(II) complexes

Chemosphere, 2015, 119, 479-484

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.047>

IF za rok opublikowania (2015): 3,698

Cytowania niezależne: 3

IF obecnie (za rok 2017): 4,427

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: współudział w sformułowaniu problemu naukowego, współudział w doborze metodyki do rozwiązania problemu naukowego, współudział w interpretacji widm EPR,

dobranie modeli molekularnych do obliczeń, dobór metod obliczeniowych do rozwiązania problemu naukowego, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT, opracowanie i analizę naukową wyników obliczeń DFT, współudział w sformułowaniu wniosków, przygotowanie części rysunków i tabel, współudział w przygotowaniu manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i redagowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na 50%

H4. Jerzykiewicz Maria*, **Witwicki Maciej**, Jezierska Julia

pH-dependent formation of Hg(II)-semiquinone complexes from natural phenols

Chemosphere, 2015, 138, 233-238

<https://doi.org/00.1016/j.chemosphere.2015.06.006>

IF za rok opublikowania (2015): 3,698

Cytowania niezależne: 2

IF obecnie (za rok 2017): 4,427

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Współudział w sformułowaniu problemu naukowego, współudział w doborze metodyki do rozwiązania problemu naukowego, współudział w interpretacji widm EPR, dobranie modeli molekularnych do obliczeń, dobór metod obliczeniowych do rozwiązania problemu naukowego, wykonanie obliczeń DFT, opracowanie i interpretację danych uzyskanych z obliczeń DFT, współudział w dyskusji wyników i sformułowaniu wniosków, przygotowanie części rysunków i tabel, współudział w przygotowaniu manuskryptu, współudział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.

Mój udział procentowy szacuję na 40%

H5. Witwicki Maciej*

Theoretical characterisation of phosphinyl radicals and their magnetic properties:g matrix

ChemPhysChem, 2015, 16, 1912-1925

<https://doi.org/10.1002/cphc.201500121>

IF za rok opublikowania (2015): 3,138

Cytowania niezależne: 2

IF obecnie (za rok 2017): 2,947

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Sformułowanie problemu naukowego, dobranie układów badawczych umożliwiających rozwiązanie problemu naukowego, dobór metodyki do rozwiązania problemu naukowego, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT i *ab initio*, opracowanie i interpretację wyników obliczeń, a także ich dyskusję na tle wybranych wyników literaturowych, sformułowanie wniosków przygotowanie rysunków i tabel, przygotowanie manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów. **Mój udział procentowy wynosi 100%**

H6. Witwicki Maciej*, Jezierska Julia

Toward an understanding of the ambiguous electron paramagnetic resonance spectra of the iminoxy radical from o-fluorobenzaldehyde oxime: density functional theory and ab initio studies

Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119, 9109-9120

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b06143>

IF za rok opublikowania (2015): 2.883

Cytowania niezależne: 0

IF obecnie (za rok 2017): 2.836

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Sformułowanie problemu naukowego, dobór metodyki do rozwiązania problemu naukowego, dobór modeli molekularnych do obliczeń DFT i *ab initio*, wykonanie obliczeń DFT i *ab initio*, opracowanie i interpretację wyników obliczeń, a także ich dyskusję na tle wybranych

wyników literaturowych, sformułowanie wniosków, przygotowanie rysunków i tabel, przygotowanie manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów. **Mój udział procentowy szacuję na 90%**

H7. Ćwieląg-Piasecka Irmina*, **Witwicki Maciej***, Jerzykiewicz Maria, Jezierska Julia

Can carbamates undergo radical oxidation in the soil environment? A case study on carbaryl and carbofuran

Environmental Science and Technology, 2017, 51, 14124-14134

<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03386>

IF za rok opublikowania (2017): 6.653

Cytowania niezależne: 2

IF obecnie (za rok 2017): 6.653

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Zaproponowanie, zaplanowanie i wykonanie badań kinetyki reakcji rodnikowych przy pomocy spektroskopii UV-Vis oraz opracowanie i interpretację wyników tych eksperymentów, zaproponowanie, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT i *ab initio* oraz opracowanie i interpretację wyników tych obliczeń, współudział w dyskusji wyników i sformułowaniu wniosków, przygotowanie części rysunków i tabel, współudział w przygotowaniu manuskryptu, współudział w przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów. **Mój udział procentowy szacuję na 40%**

H8. Witwicki Maciej*

Density functional theory and *ab initio* studies on hyperfine coupling constants of phosphinyl radicals

International Journal of Quantum Chemistry, 2018, 118, e25779/1-e25779/18.

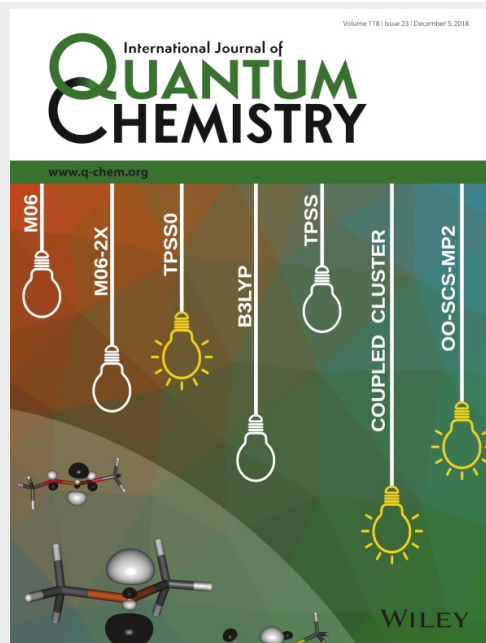
<https://doi.org/10.1002/qua.25779>

IF za rok opublikowania (2018): nieznan

IF obecnie (za rok 2017): 2.568

Cytowania niezależne: 1

Mój wkład w powstanie pracy obejmował: Sformułowanie problemu naukowego, dobranie układów molekularnych umożliwiających rozwiązanie problemu naukowego, dobór metodyki do rozwiązania problemu naukowego, zaplanowanie i wykonanie obliczeń DFT i *ab initio*, opracowanie i interpretację wyników obliczeń, a także ich dyskusję na tle wybranych wyników literaturowych, sformułowanie wniosków, przygotowanie rysunków i tabel, przygotowanie manuskryptu, prowadzenie korespondencji z edytorem i przygotowanie odpowiedzi na uwagi recenzentów, przygotowanie grafiki na okładkę numeru czasopisma. **Mój udział procentowy wynosi 100%**



Artykuł wybrany na okładkę numeru
<https://doi.org/10.1002/qua.25832>

Maciej Witwicki

podpis Wnioskodawcy

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp i cel ogólny przeprowadzonych badań

Początki chemii rodników sięgają połowy XIX wieku. Wymienić tutaj należy otrzymanie nitrozodisulfonianu potasu $K_2[\bullet NO(SO_3)_2]$ [Frémy 1845], znanego dziś pod nazwą soli Frémy'ego, soli zawierających kationy powstałe poprzez jednoelektronowe utlenienie p-diaminobenzenów [Würster i Sendtner 1879; Würster i Scholig 1879], czyli tzw. soli Würstera, ketyli litowców $M[\bullet OCR_2]$ [Beckmann i Paul 1891] oraz trifenylometylu $\bullet C(C_6H_5)_3$ [Gomberg 1900], zwanego w literaturze rodnikiem Gomberga. Obecnie fakt, że rodniki odgrywają istotną rolę w wielu reakcjach chemicznych, jest bezdyskusyjny [Fossey i wsp. 1995; Li i wsp. 2018; Renaud i Sibi 2008; Romero i wsp. 2018; Togo 2004], a lepszemu zrozumieniu ich właściwości towarzyszy rozpoznanie funkcji, jakie pełnią one w chemii środowiska i układach o znaczeniu biologicznym.

Za przykład posłużyć mogą rodniki semichinonowe, które powstają w procesie transferu elektronów w łańcuchu oddechowym oraz w centrum reakcyjnym fotosyntezy organizmów zarówno eukariotycznych, jak i prokariotycznych [Barber 2009; Ohashi i wsp. 2010; Trumpower 1982]. W fotosystemie II potwierdzone zostało również powstawanie rodników tyrozylowych [Debus 2001; Diner 2001; Faller i wsp. 2001] oraz iminoksylowych [Sanakis i wsp. 1997; Sturgeon i wsp. 2001]. Rodniki warunkują również działanie wielu enzymów, np. semichinonowe pochodne pirochinoliny, w literaturze znanej pod skrótem PQQ, powstają w reakcjach dehydrogenaz, których PQQ jest kofaktorem [Duine 1999; Anthony 2001].

Wymieniając biologiczne znaczenie układów rodnikowych, nie sposób pominąć rodników stresu oksydacyjnego – rodników hydroksylowych i anionorodników ponadtlenkowych – oraz rodników fenoksylowych i semichinonowych, które powstają z naturalnych fenoli wskutek ich antyutleniającego działania na rodniki stresu oksydacyjnego [Lobo i wsp. 2010; Quideau i wsp. 2011; Rani i wsp. 2015].

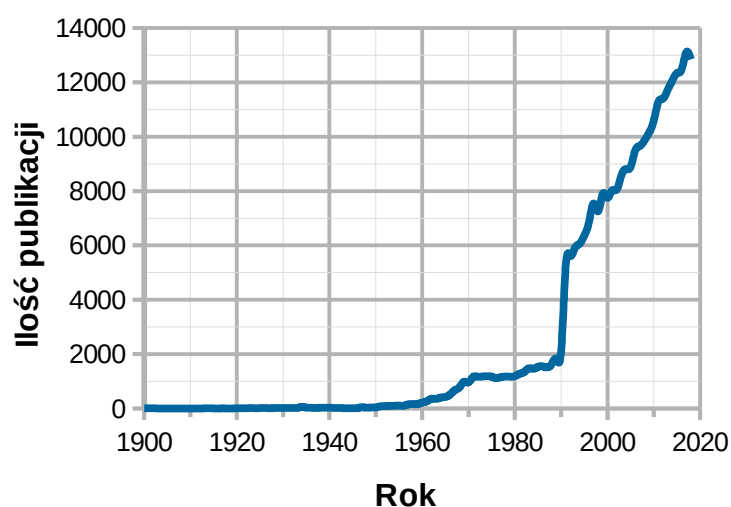
Przykładem rodników istotnych z punktu widzenia chemii środowiska są rodniki hydroksylowe, wspomniane powyżej w kontekście stresu oksydacyjnego, powszechnie powstające w środowisku wodnym, glebowym oraz w atmosferze i odpowiadające za wiele procesów utlenienia zachodzących w środowisku naturalnym [Gligorovski i wsp. 2015; Page i wsp. 2013], np. utlenienie metanu do monotlenku- a następnie ditlenku węgla.

Iminoksylole są ważną grupą rodników powstającą w środowisku naturalnym. Zostały one zidentyfikowane m.in. w porostach rosnących na terenach o podwyższonym stężeniu atmosferycznym tlenków azotu NO_x , wykazując, że rodniki iminoksylowe mogą pełnić funkcję bioindykatorów podwyższonego stężenia NO_x w atmosferze [Jezierski i wsp. 1999].

Kolejnym przykładem roli rodników w przyrodzie jest transformacja martwej materii organicznej, która przebiega m.in. poprzez reakcje rodnikowe. Procesy te prowadzą do powstania substancji humusowych, które decydują o jakości gleby lub możliwości akumulacji przez nią zanieczyszczeń. Substancje humusowe pułapują i stabilizują w swych makromolekularnych matrycach rodniki [Senesi 1990; Senesi i Loffredo 1999]. Identyfikacja strukturalna tych rodników jest składową osiągnięcia naukowego (H1) stanowiącego podstawę tego wniosku i będzie szczegółowo przedstawiona w dalszej części autoreferatu.

Ważną motywacją współczesnych badań nad rodnikami są ich możliwości aplikacyjne jako materiałów magnetycznych, elektrycznych, optycznych lub wielofunkcyjnych [Hicks 2010; Jähnert i wsp. 2014; Ratera i Veciana 2012; Rawson i wsp. 2006; Train i wsp. 2009; Winter i wsp. 2015]. W tym kontekście rozważane i testowane są m.in. rodniki semichinonowe, fenoksyłowe, nitroksylowe, polichlorotrifenyłometyłowe, werdazyłowe, tiazylowe, fosfityłowe, boranyłowe, silyłowe czy germanyłowe.

Znaczenie i aktualny charakter badań nad rodnikami przejawia się w wyraźnym wzroście ilości publikacji na ich temat w ostatnich 25 latach, o czym świadczy wykres na Rysunku 1. Zwielokrotnienie badań procesów z udziałem rodników i struktur powstających centrów rodnikowych na przełomie dwóch ostatnich dekad XX wieku wytłumaczyć można przyznaniem dwóch Nagród Nobla w dziedzinie chemii: w 1988 dla J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel za "the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre" oraz w 1992 r. dla R. A. Marcus za "his contributions to the theory of electron transfer reactions in chemical systems", które wzmocniły zainteresowania badaczy m. in. transferem elektronów w fotosyntezie, czyli zagadnieniem, w którym rodniki odgrywają istotną rolę.

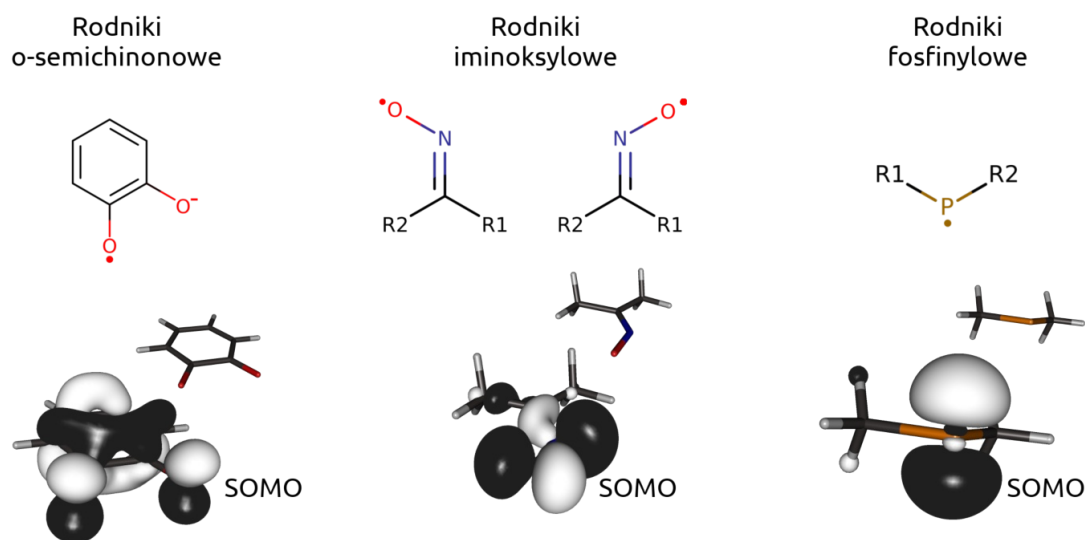


Rysunek 1. Wyniki wyszukiwania hasła „radical” w bazie *Web of Science*. Wyniki zostały ograniczone do następujących kategorii naukowych: *Biochemistry Molecular Biology; Biophysics; Cell Biology; Chemistry Analytical; Chemistry Applied; Chemistry Inorganic Nuclear; Chemistry Medicinal; Chemistry Multidisciplinary; Chemistry Organic; Chemistry Physical; Crystallography; Electrochemistry; Environmental Sciences; Food Science Technology; Materials Science Multidisciplinary; Physics Applied; Physics Atomic Molecular Chemical; Physics Condensed Matter; Physics Multidisciplinary; Polymer Science; Spectroscopy; Toxicology*.

Ogólnym celem mojego projektu habilitacyjnego było zbadanie właściwości strukturalnych, elektronowych i reaktywności wybranych rodników tlenowych, tlenowo-azotowych oraz fosforowych. Ocenie zostały poddane różne czynniki, które wpływają na właściwości badanych rodników, m.in. polarność rozpuszczalnika (**H5**), tworzenie kompleksów z diamagnetycznymi kationami metali (**H2**, **H3** i **H4**),

oddziaływanie z matrycą makromolekularną naturalnego polifenolu pułapkującego rodniki (**H1**) lub z aktywnymi związkami organicznymi wprowadzanymi do środowiska (**H7**). Ponadto dogłębnej ocenie poddałem wpływ cięższego heteroatomu obecnego w centrum rodnikowym (**H6** i **H8**). Cele szczegółowe będą prezentowane przy omawianiu poszczególnych składowych osiągnięcia naukowego.

Trzy najważniejsze grupy rodników, które były badane w ramach projektu habilitacyjnego to o-semichinony, iminoksyle oraz fosfinyle. Ich struktury wraz z pojedynczo obsadzonymi orbitalami molekularnymi (SOMO¹) zostały przedstawione na Rysunku 2. Już analiza kształtów SOMO wskazuje, że badane rodniki wyraźnie różnią się właściwościami. Rodniki semichinonowe są rodnikami typu π z niesparowanym elektronem mocno zdelokalizowanym w pierścieniu benzenowym. Mimo tego są one zwyczajowo określane rodnikami tlenowymi (podobnie jak rodniki fenoksyłowe). Tlenowo-azotowe rodniki iminoksyłowe są rodnikami typu σ , których SOMO powstaje z orbitalu sp^2 azotu oraz leżącego w płaszczyźnie wiązania N–O orbitalu p tlenu. Ostatnie w tej grupie rodniki fosfinyłowe są rodnikami typu π , ale w odróżnieniu od rodników semichinonowych, z niesparowanym elektronem mocno zlokalizowanym na pojedynczym atomie, tj. atomie fosforu – SOMO rodników fosfinyłowych wykazuje dominujący udział orbitalu atomowego $3p_z$ fosforu.



Rysunek 2. Struktury trzech głównych grup rodników badanych w projekcie habilitacyjnym oraz ich orbitale SOMO.

Stosowana metodologia badawcza

Ze względu na paramagnetyczny charakter badanych układów podstawową techniką eksperymentalną była spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Nawet w przypadku prac czysto obliczeniowych, analizowane teoretycznie problemy zawsze pozostawały w bezpośredniej bliskości eksperymentów EPR, przez co opisane w nich badania można określić spektroskopią EPR *in silico*².

¹ Ang. *singly-occupied molecular orbital*

² Termin naukowy informujący o tym, że wykonane badania zostały przeprowadzone za pomocą komputera. Powstał przez analogię do określeń *in vivo* i *in vitro*.

Opis i interpretację oddziaływań magnetycznych, w tym widm EPR, można znacząco uprościć poprzez zastąpienie pełnego (relatywistycznego) hamiltonianu przez fenomenologiczny hamiltonian spinowy $\hat{H}_S$ składający się z liniowych i dwuliniowych członów zawierających operatory spinowych momentów pędu i parametry związane z właściwościami danego układu spinowego:

$$\hat{H}_S = \hat{H}_{ZE} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{HFS} + \hat{H}_{NQ} + \hat{H}_{ZN} + \hat{H}_{EE} , \quad (1)$$

$$\hat{H}_S = \underbrace{\hat{H}_{ZE}}_{\beta_e \mathbf{B}_0^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}}} + \underbrace{\hat{H}_{ZFS}}_{\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}}} + \underbrace{\hat{H}_{HFS}}_{\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}}} + \underbrace{\hat{H}_{NQ}}_{\hat{\mathbf{I}}^T \mathbf{Q} \hat{\mathbf{I}}} + \underbrace{\hat{H}_{ZN}}_{\beta_n \mathbf{B}_0^T g_n \hat{\mathbf{I}}} + \sum_{a,b} \underbrace{\hat{H}_{EE}}_{\hat{\mathbf{S}}_a^T \mathbf{X} \hat{\mathbf{S}}_b} . \quad (2)$$

Z punktu widzenia spektroskopii EPR do najważniejszych należą człony hamiltonianu spinowego opisujące oddziaływanie zeemmannowskie elektronowe ($\hat{H}_{ZE}$), subtelne ($\hat{H}_{ZFS}$)³ oraz nadsubtelne ($\hat{H}_{HFS}$)⁴, które są parametryzowane, odpowiednio, poprzez tensory $\mathbf{g}$, $\mathbf{D}$ i $\mathbf{A}$.

Energia oddziaływania zeemanowskiego jest zależna od pola magnetycznego. W przypadku eksperymentu EPR z użyciem najpowszechniej stosowanej częstości promieniowania elektromagnetycznego 9,7 GHz (pasmo X) wynosi ona około 0,3 cm⁻¹. Energie oddziaływania subtelnego, zachodzącego tylko dla układów o $S > 1/2$, i nadsubtelnego, dla $I \neq 0$, są niezależne od pola magnetycznego i zwykle mieszczą się, odpowiednio, w zakresie 10⁻²-50 cm⁻¹ i 10⁻⁴-10⁻² cm⁻¹. $\hat{H}_{NQ}$ opisuje oddziaływanie kwadrupolowe, $\hat{H}_{ZN}$ oddziaływanie zeemanowskie jądrowe, a $\hat{H}_{EE}$ całkowite oddziaływanie między niesparowanymi elektronami różnych centrów spinowych – w tej konwencji tensor $\mathbf{X}$ zawiera izotropowe oddziaływanie wymienne (J_{ab}) oraz kierunkowe oddziaływanie dipolowe-elektryczne.

Badania prowadzone w ramach mojego projektu habilitacyjnego obejmowały wyłącznie układy monorodnikowe ($S = 1/2$), dla których obserwowane było oddziaływanie zeemanowskie elektronowe (tensor $\mathbf{g}$) i nadsubtelne (tensor $\mathbf{A}$), więc hamiltonian spinowy może zostać ograniczony do dwóch członów:

$$\hat{H}_S = \underbrace{\hat{H}_{ZE}}_{\beta_e \mathbf{B}_0^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}}} + \underbrace{\hat{H}_{HFS}}_{\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}}} . \quad (3)$$

W wyniku swobodnej rotacji paramagnetycznych cząsteczek, do której dochodzi w roztworach ciekłych lub gazowych, informacja o anizotropii struktury cząsteczki ulega zatarciu, a tensor $\mathbf{g}$ i $\mathbf{A}$ stają się wielkościami skalarnymi:

$$g_{iso} = \frac{g_x + g_y + g_z}{3}, \quad A_{iso} = \frac{A_x + A_y + A_z}{3} . \quad (4)$$

Uzyskanie informacji o składowych tych tensorów wymaga przeprowadzenia pomiarów dla roztworu zamrożonego, proszku lub monokryształu. Zaznaczyć należy jednak, że wyznaczenie trzech składowych g_x , g_y i g_z , w przypadku układów rodinkowych jest zadaniem trudnym ze względu na niewielkie różnice między nimi (tzw. mała anizotropia tensora $\mathbf{g}$) i szerokość linii spektralnych. Rozdzielenie widma EPR ze względu na składowe tensora $\mathbf{g}$ jest obserwowane, jeśli spełniony jest warunek:

3 Oddziaływanie w zerowym polu, ang. *zero-field splitting*.

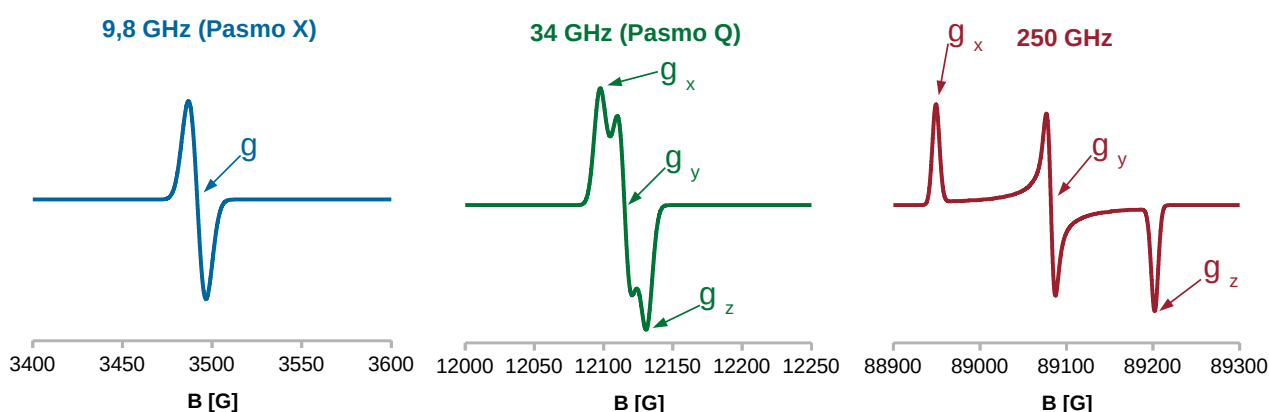
4 Ang. *hyperfine coupling* lub *hyperfine splitting*.

$$\frac{\Delta g}{g_{iso}} B_0 > \Delta B, \quad (5)$$

gdzie Δg jest różnicą między poszczególnymi składowymi tensora, a ΔB jest szerokością linii. Zgodnie z powyższą nierównością lepsze rozdzielanie widma EPR ze względu na składowe tensora $\mathbf{g}$ można uzyskać poprzez zwiększenie zewnętrznego pola magnetycznego B_0 . Wymaga to, zgodnie z warunkiem elektronowego przejścia rezonansowego:

$$h\nu = g\beta_e B_0, \quad (6)$$

również zwiększenia częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego powyżej rutynowo stosowanego pasma X (~9,7 GHz). Problem ten został zobrazowany na Rysunku 3.



Rysunek 3. Wpływ pola magnetycznego/częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego na postać widma EPR proszku lub roztworu zamrożonego dla hipotetycznego rodnika organicznego z $g_x = 2,0070$, $g_y = 2,0050$ i $g_z = 2,0023$.

W trakcie mojego projektu habilitacyjnego celem wyznaczenia składowych tensora $\mathbf{g}$ w pracach **H3** i **H4** wykonane zostały pomiary w paśmie Q (~34 GHz), dostępnym na Wydziale Chemii UWr i bardzo niewielu innych placówkach badawczych w Polsce, oraz z wykorzystaniem częstotność około 200 GHz (EPR wysokich pól/ wysokich częstotliwości⁵) dostępnej jedynie w nielicznych laboratoriach na świecie. Pomiary w wysokich polach wykonane były w ramach współpracy naukowej z The National High Magnetic Field Laboratory (Florida State University).

Tensory parametryzujące oddziaływanie zeemanowskie elektronowe i nadsubtelne niosą informacje o strukturze elektronowej (funkcji falowej) badanego układu i stanowią przez to cenne narzędzie analityczne, przy czym tensor $\mathbf{g}$ niesie informacje o globalnej strukturze elektronowej (jego składowe są bezwymiarowe), a tensor $\mathbf{A}$ o strukturze elektronowej lokalnej, czyli o strukturze w pobliżu magnetycznego jądra, dla którego obserwowane jest oddziaływanie $\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \hat{\mathbf{I}}$. Składowe tensora $\mathbf{A}$ bezpośrednio określają siłę oddziaływania

⁵ Ang. *high-field/high-frequency EPR*.

nadsubtelnego, mają zatem wymiar energii. W spektroskopii EPR do wyrażania energii tradycyjnie stosuje się jednostkę gaus (G), militeslę (mT), megaherc (MHz) lub centymetr odwrotny (cm^{-1})⁶. Następne akapity krótko opisują związek między tymi dwoma tensorami a strukturą elektronową badanego układu.

Jak było wspomniane powyżej, tensor $\mathbf{g}$ parametryzuje oddziaływanie momentu magnetycznego niesparowanego elektronu z zewnętrznym polem magnetycznym $\mathbf{B}_0$. Hamiltonian takiego oddziaływania można wyrazić następująco:

$$\hat{\mathbf{H}}_\mu = -\mathbf{B}_0^T \hat{\boldsymbol{\mu}} = \overbrace{\beta_e \mathbf{B}_0^T (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}})}^{\text{stan podstawowy}} + \overbrace{\lambda \hat{\mathbf{L}}^T \hat{\mathbf{S}}}^{\text{SOC}}, \quad (7)$$

gdzie $g_e = 2,002319$ (czynniki g dla momentu orbitalnego wynosi 1), a λ jest stałą sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC). W przypadku stanu elektronowego orbitalnie niezdegenerowanego – co jest przypadkiem zdecydowanej większości układów chemicznych, w tym rodników badanych w ramach tego projektu habilitacyjnego – orbitalny moment pędu dla stanu podstawowego jest wygaszony⁷:

$$\hat{\mathbf{H}}_\mu = \overbrace{\beta_e \mathbf{B}_0^T g_e \hat{\mathbf{S}}}^{\text{stan podstawowy}} + \overbrace{\lambda \hat{\mathbf{L}}^T \hat{\mathbf{S}}}^{\text{SOC}}. \quad (8)$$

Porównując powyższe wyrażenie na $\hat{\mathbf{H}}_\mu$ z $\hat{\mathbf{H}}_{ZE} = \beta_e \mathbf{B}_0^T \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}}$ łatwo zauważyć, że różnice między poszczególnymi składowymi tensora $\mathbf{g}$ a g_e wynikają z orbitalnego momentu magnetycznego domieszanego do spinowego momentu magnetycznego stanu podstawowego poprzez sprzężenie spinowo-orbitalne, efekt ten został poddany szczegółowej analizie w artykułach [H2](#) i [H5](#). W przypadku rodników organicznych, których centrum spinowe zbudowane jest z atomów pierwiastków 2p-elektronowych, różnice między składowymi $\mathbf{g}$ i g_e mieszczą się w zakresie od 0,0001 do 0,005.

Oddziaływanie nadsubtelne jest wypadkową dwóch mechanizmów. Jednym z nich jest izotropowe oddziaływanie kontaktowe, tzw. oddziaływanie Fermiego:

$$\hat{\mathbf{H}}_{iso} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0}{\pi} g_e \beta_e g_N \beta_N |\Psi(0)|^2 \hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{I}}, \quad (9)$$

gdzie $|\Psi(0)|^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa odnalezienia niesparowanego elektronu w obszarze jądra. Oznacza to, że oddziaływanie kontaktowe może zachodzić tylko, jeśli niesparowany elektron znajduje się na orbitalu atomowym s lub orbitalu molekularnym z udziałem atomowego orbitalu s.

Drugim jest anizotropowe oddziaływanie dipolowe pomiędzy momentem magnetycznym niesparowanego elektronu i momentem magnetycznym jądra:

$$\hat{\mathbf{H}}_{dip} = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_0}{r^3} g_e \beta_e g_N \beta_N \left[\frac{\hat{\mathbf{S}}^T \hat{\mathbf{I}}}{r^3} + \frac{3(\hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}}^T \mathbf{r})}{r^5} \right]. \quad (10)$$

Oddziaływanie to zachodzi w przypadku orbitali, dla których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w obszarze jądra jest równe zero, np. dla atomowych orbitali p, d lub f.

6 Przeliczniki między tymi jednostkami są następujące: 1 T = 10^4 G

A[MHz] = 13,9962 g A[mT]

A[cm^{-1}] = 4.6686×10^{-4} g A[mT]

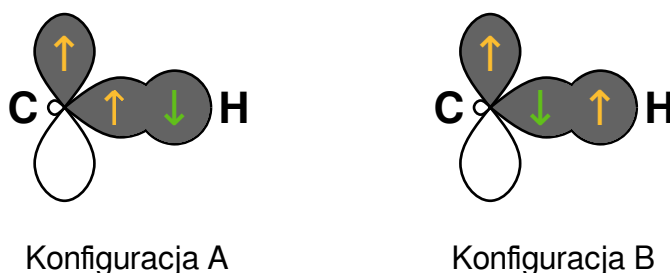
7 Dowód został przedstawiony w Weil i Bolton 2007, strony 473-475.

Dwa rodzaje oddziaływań pozwalają w naturalny sposób rozdzielić tensor **A** parametryzujący oddziaływanie nadsubtelne na dwa wkłady, tj. izotropową stałą A_{iso} oraz tensor oddziaływania dipolowego (anizotropowego) **T**:

$$\mathbf{A} = \mathbf{1} A_{iso} + \mathbf{T} \quad (11)$$

W roztworze ciekłym lub w stanie gazowym oddziaływanie anizotropowe uśrednia się do zera i eksperymentalnie mierzalnym parametrem jest izotropowa stała A_{iso} .

Jednym z ważniejszych czynników wpływających na wielkość i znak oddziaływania nadsubtelnego, zwłaszcza izotropowego, jest polaryzacja spinowa. Efekt ten można przedstawić jako konsekwencję oddziaływania wymiennego obniżającego energię odpychania kulombowskiego pomiędzy dwoma elektronami o jednakowych funkcjach spinowych, znajdującymi się na różnych orbitalach. Do ilustracji tego problemu można wykorzystać rodnik semichinonowy, z niesparowanym elektronem zlokalizowanym na orbitalu π , będącym liniową kombinacją orbitali $2p_z$ atomów tlenu i węgla (Rysunek 2). Oddziaływanie wymienne powoduje polaryzację elektronów typu σ na wiązaniach C–H (Rysunek 4). Dla wiązania między tymi dwoma atomami możliwe są dwie konfiguracje elektronowe – konfiguracja A z dwoma elektronami o identycznych funkcjach spinowych na atomie węgla oraz konfiguracja B o przeciwnych funkcjach spinowych elektronów na tym atomie. Konfiguracja A jest energetycznie korzystniejsza (zgodnie z regułą Hunda), czyli bardziej prawdopodobna. Oznacza to, że na atomie wodoru wystąpi nadmiar elektronu typu s o spinie przeciwnym, umożliwiając kontaktowe oddziaływanie nadsubtelne z jądrem ^1H . Mechanizm polaryzacji spinowej ma znaczenie ogólne i występuje we wszystkich układach posiadających niesparowane elektrony; szczegółowo analizowany był przeze mnie w artykule [H6](#) i [H8](#).



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie możliwych konfiguracji funkcji spinowych dla wiązania σ C–H (nakładanie hybrydy sp^2 atomu węgla z orbitalem s wodoru) w rodniku semichinonowym

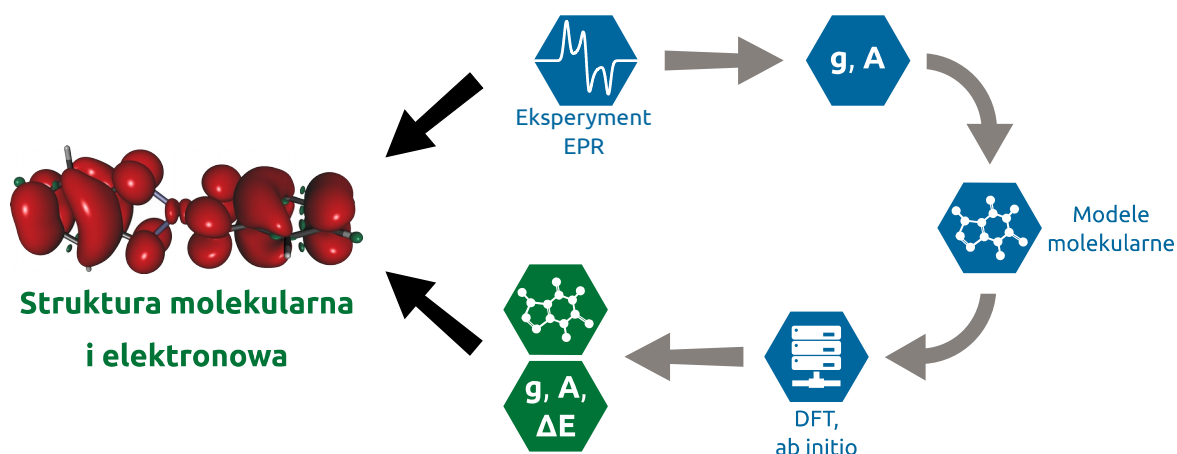
W swoich badaniach często stosowałem strategię, którą można nazwać „spektroskopią EPR wspomaganą obliczeniowo”. Parametry hamiltonianu spinowego uzyskane z widm EPR dla centrów spinowych, których struktura jest trudna do określenia, są w niej wykorzystywane do przygotowania różnych modeli molekularnych, których struktura cząsteczkowa i elektronowa może odpowiadać obserwowanym parametrom hamiltonianu spinowego. Te modele molekularne są następnie poddawane analizie teoretycznej z użyciem

teorii funkcjonału gęstości (DFT⁸) oraz metod *ab initio*. Prowadzone obliczenia DFT i *ab initio* zostają ukierunkowane nie tylko na uzyskanie struktury i informacji o energii, lecz również na teoretyczne wyznaczenie tensorów **g** oraz **A**. Te obliczane teoretycznie parametry hamiltonianu spinowego są bezpośrednio porównywane z danymi doświadczalnymi. Takie połączenie spektroskopii i modelowania molekularnego pozwala na:

- rozszerzenie interpretacji widm EPR poprzez przypisanie obserwowanych przejść i wgląd w ich molekularną naturę (**H2**, **H5**, **H6**, **H8**),
- identyfikację struktury molekularnej centrów spinowych (**H1**, **H3**, **H4**, **H7**) oraz weryfikację alternatywnych hipotez na temat ich struktury (**H1**, **H3**, **H4**, **H6**),
- ocenę efektów związanych z dynamiką badanego układu (**H6**) oraz z otoczeniem chemicznym centrum spinowego (**H1**, **H2**, **H3**, **H4**),
- wytłumaczenie reaktywności danych centrów spinowych (**H2**, **H7**).

Należy również zaznaczyć, że parametry hamiltonianu spinowego mogą stanowić zasadnicze kryterium rzetelności struktury molekularnej i elektronowej uzyskanej z obliczeń teoretycznych (**H2**, **H5**, **H6**, **H8**).

Opisana powyżej strategia badawcza, przedstawiona schematycznie na Rysunku 5, jest szczególnie cenna, jeśli niemożliwe jest wyznaczenie struktury z badań rentgenograficznych. Strategia ta wymaga jednak racjonalnego doboru modeli molekularnych i odpowiednich schematów obliczeniowych. Dobór modeli molekularnych jest ściśle związany z badanym układem i będzie omawiany przy prezentowaniu poszczególnych osiągnięć. Tutaj zostanie krótko uzasadniony dobór metod obliczeniowych. Podstawy teoretyczne stosowanych metod obliczeniowych zostały opisane w odpowiednich publikacjach źródłowych, artykułach przeglądowych, monografiach i podręcznikach specjalistycznych⁹. Ze względu na swoją obszerność, nie będą one tutaj prezentowane, a przedstawione zostaną tylko te aspekty, które mają kluczowe znaczenie dla uzyskania miarodajnych wyników z obliczeń teoretycznych tensora **g** oraz **A**.



Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie strategii przyjętej w badaniach prowadzonych w ramach projektu habilitacyjnego

8 Ang. *density functional theory*

9 Np. Foresman i Frisch 2015; Jensen 2007; Jensen 2010; Koch i Holthausen 2001; Neese 2009; Pielak 2005

Wszystkie obliczenia dla układów otwartopowłokowych prowadziłem w schemacie spinowo nieograniczonym¹⁰ (UHF/UKS), dopuszczającym istnienie różnych części przestrzennych dla każdego spinorbitalu, co pozwoliło uwzględnić efekty związane z polaryzacją spinową.

Optymalizacja struktury molekularnej wykonywana była przy użyciu funkcjonału BP86 (funkcjonał gradientowy, GGA¹¹) lub funkcjonału B3LYP (funkcjonał hybrydowy), zawsze w połączeniu z bazą funkcyjną typu TZV z funkcjami polaryzacyjnymi. Uznaje się, że zastosowanie tych schematów obliczeniowych pozwala uzyskać rzetelne struktury molekularne [H5; Neese 2009; Neese i wsp. 2010].

W metodach opartych na rachunku perturbacyjnym pochodne energii rzędu k względem zaburzeń definiują właściwości układu rzędu k [Bast i wsp. 2011; Neese 2009 i 2017]. W przypadku hamiltonianu spinowego zewnętrzne pole magnetyczne $\mathbf{B}_0$, spin elektronowy $\hat{\mathbf{S}}$ oraz spin jądrowy $\hat{\mathbf{I}}$ są odpowiednimi statycznymi zaburzeniami. Jeżeli dla funkcji falowej stanu podstawowego Ψ , która niejawnie zależy od $\mathbf{B}_0$, zastosowany zostanie rachunek perturbacyjny do otrzymania odpowiednich mieszanych pochodnych drugiego rzędu, to składowe tensora $\mathbf{g}$ i $\mathbf{A}$ można wyrazić w sposób następujący [Malkina i wsp. 2000; Neese 2001a, 2009, 2017]:

$$g_{rs} = \frac{2}{\alpha} \frac{\partial^2 \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle}{\partial B_r \partial S_s} \Big|_{B=S=0}, \quad A_{rs} = \frac{2}{\alpha} \frac{\partial^2 \langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle}{\partial I_r \partial S_s} \Big|_{I=S=0}, \quad (12)$$

gdzie r i s są współrzędnymi kartezjańskimi, α jest stałą struktury subtelnej¹².

W obliczeniach tensora $\mathbf{g}$ opartych na metodach jednokomponentowych pole magnetyczne i sprzężenie spinowo-orbitalne traktowane są jako zaburzenia [Malkina i wsp. 2000; Neese 2001a, 2009, 2017; Kaupp i wsp., 2004; Schreckenbach i Ziegler 1997]. Główną metodą jednokomponentową wykorzystywaną w realizacji mojego projektu habilitacyjnego była metoda zaproponowana przez profesora Neese'a [2001a, 2005] i zaimplementowana w programie ORCA [Neese 2012, 2018]. Zostanie przedstawiona bardziej szczegółowo, ze względu na poszerzoną dyskusję wyników uzyskanych przy jej użyciu H2 i H5.

Do opisu sprzężenia spinowo-orbitalnego zwykle wykorzystuje się przybliżenia do hamiltonianu Breit-Pauli'ego, co pozwala na wyróżnienie trzech czynników wynikających z istnienia różnych członów zaburzonego relatywistycznego hamiltonianu, które wpływają na wartości składowych tensora $\mathbf{g}$ [Malkina i wsp. 2000; Neese 2001a, 2009, 2017; Kaupp i wsp., 2004; Schreckenbach i Ziegler 1997]:

$$g_{rs} = \delta_{rs} g_e + \delta_{rs} \Delta g^{RMC} + \Delta g_{rs}^{DC} + \Delta g_{rs}^{PSO}. \quad (13)$$

Izotropowy człon Δg^{RMC} wynika z relatywistycznej zmiany masy:

$$\Delta g^{RMC} = - \frac{\alpha^2 g_e}{S} \sum_{u,v} P_{uv}^{\alpha-\beta} \langle \phi_u | \hat{T} | \phi_v \rangle, \quad (14)$$

gdzie $P_{uv}^{\alpha-\beta}$ oznacza elementy macierzy spinowej, $\{\phi\}$ jest bazą funkcyjną, a $\hat{T}$ operatorem energii kinetycznej. Δg_{rs}^{DC} wynika z diamagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego:

¹⁰ Ang. *spin unrestricted*

¹¹ Ang. *general gradient approximation*.

¹² W jednostkach atomowych $\beta_e = \frac{\alpha}{2}$.

$$\Delta g_{rs}^{DC} = \frac{\alpha^2 g_e}{4S} \sum_{u,v} P_{uv}^{\alpha-\beta} \left\langle \phi_u \left| \sum_A \frac{Z_A^{eff}}{r_A^{-3}} [\mathbf{r}_A \mathbf{r}_O - b \mathbf{r}_{A,r} \mathbf{r}_{O,s}] \right| \phi_v \right\rangle, \quad (15)$$

gdzie $\mathbf{r}_A$ i $\mathbf{r}_O$ są wektorami położenia elektronu względem jądra A i początku wybranego układu odniesienia;

Z_A^{eff} jest efektywnym ładunkiem jądra A .

Ostatni przyczynek do składowych tensora $\mathbf{g}$, Δg_{rs}^{PSO} , wynika z paramagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego i – pomijając sytuacje, gdy $g_{rs} \approx g_e$ – jest on efektem dominującym:

$$\Delta g_{rs}^{PSO} = -\frac{g_e}{2S} \sum_{u,v} \frac{\partial P_{uv}^{\alpha-\beta}}{\partial B_r} \langle \phi_u | \hat{h}_s^{SOMF} | \phi_v \rangle, \quad (16)$$

$\hat{h}_s^{SOMF}$ jest operatorem sprzężenia spinowo-orbitalnego wykorzystującym przybliżenie pola średniego (SOMF¹³) [Neese 2005], co pozwala wyróżnić przyczynki jednoelektronowe i dwuelektronowe (kulombowskie, wymienne i korelacyjne) do Δg_{rs}^{PSO} , które analizowałem w pracy [H5](#).

Obliczenia tą metodą jednokomponentową prowadzone były głównie przy użyciu funkcjonałów GGA (BP86 i PBE) oraz hybrydowych (B3LYP i PBE0). Wykazano, że obie grupy funkcjonałów dają zbliżone wyniki dla badanych układów rodnikowych ([H1](#), [H2](#), [H5](#)). Obliczenia tensora $\mathbf{g}$ nie mają specjalnych wymagań względem bazy funkcyjnej. Dla rodników organicznych baza funkcyjna typu DZ z funkcjami polaryzacyjnymi pozwala na uzyskanie ilościowo miarodajnych wyników [Kaupp i wsp. 2004]. W obliczeniach tensora $\mathbf{g}$ wykorzystywałem bazę funkcyjną EPR-II opracowaną przez profesora Barone oraz bazy TZVP i def2-TZVP opracowane w grupie profesora Ahlrichsa.

Istnieją dwie sytuacje, w których stosowanie jednokomponentowej metody DFT jest niezalecane. Pierwszą jest przypadek z istotną korelacją statyczną¹⁴. Tego typu układy nie były badane w moim pracach habilitacyjnych. Drugim ograniczeniem metody jednokomponentowej jest perturbacyjne ujęcie sprzężenia spinowo-orbitalnego, które silnie zależy od liczby atomowej pierwiastka. W efekcie to podejście staje się nieuzasadnione, poczynając od pierwiastków piątego okresu [Kaupp i wsp. 2004].

W badaniach prowadzonych w ramach mojego projektu habilitacyjnego składowe tensora $\mathbf{g}$ były obliczane dla układów z potencjalnym przesunięciem gęstości spinowej na atom rtęci ([H3](#), [H4](#)). W tej sytuacji konieczne było zastosowanie metody dwukomponentowej ze sprzężeniem spinowo-orbitalnym traktowanym wariacyjnie [Kaupp i wsp. 2004; van Lenthe i wsp. 1997]. Do obliczeń tensora $\mathbf{g}$ w badaniach opublikowanych w [H3](#) i [H4](#) zastosowałem metodę dwukomponentową wykorzystującą przybliżenie relatywistyczne zerowego rzędu¹⁵ (ZORA) [van Lenthe i wsp. 1997], która jest zaimplementowana w programie ADF [te Velde i wsp. 2001]. Obliczenia były prowadzone z polaryzacją spinową w ramach przybliżenia współliniowego¹⁶ [Eschrig i Servediovan 1999; Wüllen 2002;] i bazą funkcyjną TZP (baza orbitali Slaterowskich) oraz bez przybliżeń polegających na zamrażaniu elektronów rdzenia.

¹³ Ang. *mean-field spin-orbit*.

¹⁴ Problem ten wynika ogólnie z założeń metod DFT Kohna-Shama (jeden wyznacznik Slatera).

¹⁵ Ang. *zeroth order relativistic approximation*.

¹⁶ Ang. *collinear*.

Dodatkowo do obliczeń tensora $\mathbf{g}$ w publikacjach **H2** i **H5** wykorzystano jednokomponentową metodę ze skalarnym hamiltonianem Pauliego (SP) do opisu sprzężenia spinowo-orbitalnego zaproponowaną przez Schreckenbacha i Zieglera (1997) i dostępną w programie ADF [te Velde i wsp. 2001]. Chociaż w tej metodzie zaniedbywane są wkłady SOO¹⁷ do sprzężenia spinowo-orbitalnego, to jednak pozwala ona na obliczenie poszczególnych wkładów do wartości składowych tensora $\mathbf{g}$ pochodzących od sprzężeń magnetycznych pomiędzy poszczególnymi obsadzonymi i nieobsadzonymi orbitalami.

Dla względnie małych rodników fosforylowych (**H5**) obliczenia tensora $\mathbf{g}$ zostały również wykonane przy użyciu metody *ab initio* wielorefencyjnego oddziaływania konfiguracji (MRCI)¹⁸ w wariantcie SORCI¹⁹ [Neese 2003a, Neese 2004] z wykorzystaniem metodologii sumy po stanach (SOS) [Neese 2003b; Neese 2004]. Korzyścią płynącą z takich obliczeń *ab initio*, poza uwzględnieniem statycznej i dynamicznej korelacji elektronowej, jest możliwość wyznaczenia wkładów do wartości składowych tensora $\mathbf{g}$ pochodzących od uzyskanych z obliczeń MRCI stanów wzbudzonych. Jednak metoda ta jest bardzo wymagająca względem zasobów komputera, a na badacza nakłada konieczność właściwego doboru tzw. przestrzeni aktywnej, czyli orbitali, które będą zmieniały swoje obsadzenie w różnych wyznacznikach Slatera. W przypadku obliczeń tensora $\mathbf{g}$ nieuwzględnienie w przestrzeni aktywnej orbitali potrzebnych do opisu stanów wzbudzonych wnoszących poprzez sprzężenie spinowo-orbitalne istotne wkłady doprowadzi do niemiernodajnego tensora $\mathbf{g}$ (**H5**).

Tensor oddziaływania nadsubtelnego $\mathbf{A}$ dla jądra X składa się z izotropowej stałej kontaktowej Fermiego, $A_{iso}(X)$ zależącej od gęstości spinowej na jądrze X (ρ_X):

$$A_{iso}(X) = \frac{4}{3} \pi \langle S_z \rangle^{-1} g_e g_N \beta_e \beta_N \rho_X, \quad (17)$$

$$\rho_X = P_{uv}^{\alpha-\beta} \langle \phi_u | \delta(r - r_X) | \phi_v \rangle, \quad (18)$$

gdzie $\langle S_z \rangle$ jest wartością średnią (spodziewaną) składowej z wypadkowego spinu elektronowego. Składowe anizotropowego tensora dipolowego $\mathbf{T}$ wyrażane są następująco:

$$T_{rs}(X) = \frac{1}{2} \langle S_z \rangle^{-1} g_e g_N \beta_e \beta_N \sum_{u,v} P_{uv}^{\alpha-\beta} \left\langle \phi_u \left| \frac{\delta_{rs} r_X^2 - 3r_{X,r} r_{X,s}}{r_X^{-5}} \right| \phi_v \right\rangle. \quad (19)$$

W przypadku teoretycznego modelowania oddziaływania nadsubtelnego dla cięższych jąder istotne staje się uwzględnienie poprawek drugiego rzędu wynikających ze sprzężenia spinowo-orbitalnego:

$$A_{rs}^{SO}(X) = - \langle S_z \rangle^{-1} g_e g_N \beta_e \beta_N \sum_{u,v} \frac{\partial P_{uv}^{\alpha-\beta}}{\partial I_r} \langle \phi_u | h_s^{SOME} | \phi_v \rangle. \quad (20)$$

Przyjmuje się, że te poprawki zaczynają być istotne dla pierwiastków 4 okresu układu [Neese 2001b].

Dla metod wykorzystujących przybliżenie pola samouzgodnionego (SCF²⁰), czyli metody Hartree-Focka oraz metod DFT w ujęciu Kohna-Shama, Równania (17) i (19) nie są obliczeniowo wymagające (niski koszt

17 Ang. *spin-other-orbit*, dyskutowane np. w [Kaupp i wsp. 2004; Neese 2005].

18 Ang. *multireference configuration interaction*.

19 Ang. *spectroscopy oriented multireference configuration interaction*.

20 Ang. *self-consistent field*.

obliczenia macierzy gęstości spinowej $P^{\alpha-\beta}$, który jednak rośnie dla metod *ab initio*). Kluczowe w obliczeniach tensora nadsubtelnego $\mathbf{A}$ jest bardzo dokładne obliczenie macierzy $P^{\alpha-\beta}$. Niestety macierz $P^{\alpha-\beta}$ wykazuje wysoką wrażliwość na dobór funkcjonału korelacyjno-wymiennego do obliczeń DFT, zwłaszcza w przypadku stałej A_{iso} zależnej od gęstości spinowej na jądrze. Efektywność danego funkcjonału może być zupełnie inna dla różnych układów. Oznacza to konieczność testowania różnych przybliżeń do funkcjonału korelacyjno-wymiennego. Pewną regułą w obliczeniach DFT tensora oddziaływania nadsubtelnego $\mathbf{A}$ jest wyższa dokładność funkcjonałów hybrydowych w porównaniu z funkcjonałami GGA [H8; Improta i Barone 2004; Kaupp i wsp. 2004; Kossman i wsp. 2007; Neese 2017]. Zaawansowane metody *ab initio*, takie jak kwadratowe oddziaływanie konfiguracji QCISD²¹ oraz metoda sprzężonych klasterów CCSD²², zwykle umożliwiają obliczenie tensora $\mathbf{A}$ z bardzo wysoką dokładnością [H6; H8; Improta i Barone 2004; Neese 2017], jednak za cenę zwiększonych wymagań względem zasobów komputera.

Mając na uwadze powyższe, w badaniach prowadzonych w ramach swojego projektu habilitacyjnego do obliczeń tensora $\mathbf{A}$ wykorzystałem szeroką gamę funkcjonałów korelacyjno-wymiennych, tj. funkcjonal gradientowy²³: BP86; funkcjonal meta-gradientowy (meta-GGA)²⁴: TPSS; funkcjonal hybrydowy²⁵: B3LYP; funkcjonały meta-hybrydowe²⁶: TPSSh, TPSS0, M06, M06-2x; oraz funkcjonały podwójnie hybrydowe²⁷: B2PLYP; mPW2PLYP. Teoretyczna analiza tensora $\mathbf{A}$ była również prowadzona z użyciem metod *ab initio*: QCISD, CCSD oraz OO-SCS-MP2²⁸. Ostatnia jest metodą mniej kosztowną obliczeniowo niż QCISD i CCSD, która jednak może dokładnością obliczeń tensora $\mathbf{A}$ dorównać CCSD [Kossmann i Neese 2010], chociaż nie była tak dokładnie przetestowana w tego typu obliczeniach jak CCSD.

Niezmiernie ważne dla uzyskania dokładnej macierzy gęstości spinowej $P^{\alpha-\beta}$ jest zastosowanie w obliczeniach bazy funkcyjnej posiadającej odpowiednią elastyczność w opisie funkcji falowej w obszarze jądra oraz zawierającej funkcje polaryzacyjne dobrej jakości [Improta i Barone 2004; Kaupp i wsp. 2004; Neese 2017]. W swoich teoretycznych badaniach nad tensorem $\mathbf{A}$ stosowałem specjalistyczne bazy funkcyjne EPR-II, EPR-III, IGLO-II i IGLO-III spełniające te warunki.

21 Ang. *quadratic configuration interaction with single and double excitations*.

22 Ang. *coupled-cluster theory with single and double excitations*.

23 Energia korelacyjno-wymienna zależy od gradientu gęstości elektronowej.

24 Energia korelacyjno-wymienna zależy od gęstości energii kinetycznej i laplasjanu gęstości elektronowej.

25 Kombinacja (hybryda) wyrażenia na energię wymienną DFT z energią wymienną Hartree-Focka.

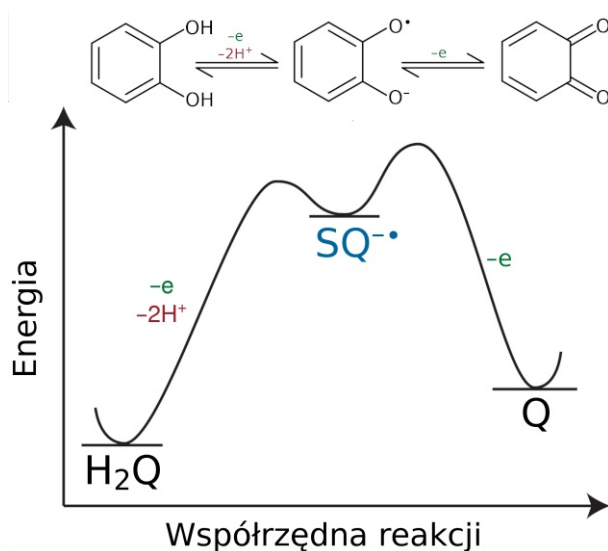
26 Funkcjonały hybrydowe otrzymane z funkcjonałów meta-GGA.

27 Ang. *double hybrid functional*; kombinacja (hybryda) wyrażenia na energię wymienną DFT z energią wymienną Hartree-Focka oraz wyrażenia na energię korelacyjną DFT z energią korelacyjną z rachunku zaburzeń drugiego rzędu.

28 Ang. *orbital optimized spin-component scaled MP2*, standardowa metoda MP2 zwykle daje rozczarowujące wyniki w przypadku $P^{\alpha-\beta}$ [Kossmann i Neese 2010].

Cel 1 (publikacja H2):**Identyfikacja zmian zachodzących w strukturze molekularnej i elektronowej rodników o-semichinonowych w wyniku ich oddziaływania z jonami Ca^{2+} oraz skorelowanie tych zmian ze zmianami składowych tensora g**

Rodniki semichinonowe stanowią stadium pośrednie równowagi redoks między p- lub o-dihydroksybenzenami oraz chinonami. Jak przedstawiono poglądowo na Rysunku 6, ich stabilność jest wyraźnie niższa w porównaniu z produktami ich jednoelektronowej redukcji lub jednoelektronowego utlenienia. Jednym ze sposobów zwiększenia stabilności rodników semichinonowych jest przekształcenie ich w związki kompleksowe z jonami metali. Tego typu podejście jest często stosowane w syntezie związków mogących stanowić nowe potencjalne materiały. Oddziaływanie między rodnikiem semichinonowym a kationem metalu jest również istotne w kontekście układów odgrywających istotną rolę w biochemii i chemii środowiska. W trakcie działania dehydrogenaz oddziaływanie między Ca^{2+} a semichinonową formą PQQ jest wykorzystywane do jej stabilizacji [Sato i wsp. 2001; Zheng i Bruice 1997]. Innym procesem biochemicznym, który angażuje rodniki semichinonowe, jest transport jonów wapnia przez błony komórkowe [Bennett i wsp. 2002; Bogeski i wsp. 2011]. Ponadto, mając na uwadze rozpowszechnienie jonów Ca^{2+} w przyrodzie nie może dziwić powstawanie ich związków kompleksowych z semichinonowymi pochodnymi naturalnych fenoli, w tym polifenoli [Christoforidis i wsp. 2010; Kalyanaraman i wsp. 1985; Lebedev i wsp. 2007; Senesi 1990].



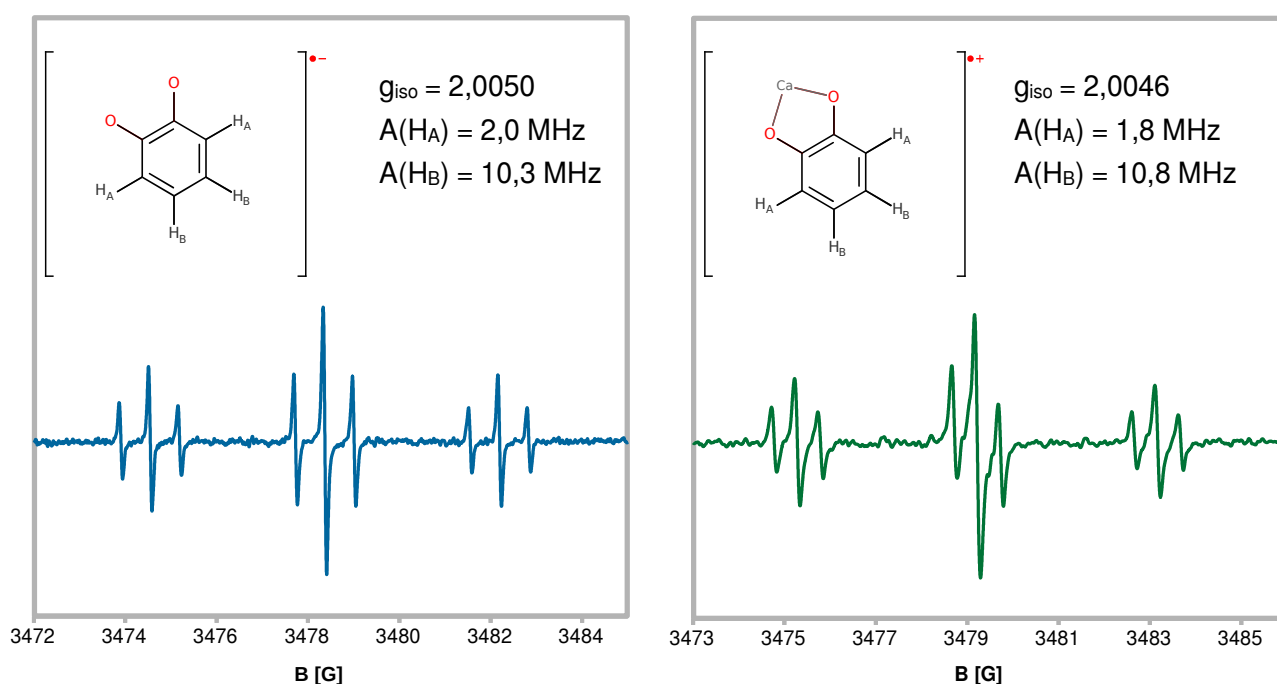
Rysunek 6. Stabilność rodnika semichinonowego ($\text{SQ}^{\bullet}$) w porównaniu z dihydroksybenzenem (H_2Q) oraz chinonem (Q).

Jak pokazują zarejestrowane przeze mnie widma EPR (Rysunek 7) oraz obserwacje innych badaczy [Kalyanaraman i wsp. 1985; Lebedev i wsp. 2007; Yuasa i wsp. 2006], na skutek oddziaływania rodnika o-semichinonowego z jonami Ca^{2+} dochodzi do spadku parametru g_{iso} . Celem skorelowania tego faktu ze

zmianami w strukturze molekularnej i elektronowej rodnika przeprowadziłem badania teoretyczne metodami DFT.

Optymalizację struktury molekularnej modelowych układów prowadziłem z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP i bazy funkcyjnej TZVP (program Gaussian 03). Obliczenia tensora g wykonałem z użyciem funkcjonału BP86, PBE, OLYP, B3LYP i PBE0 i tej samej bazy funkcyjnej (program ORCA 2.6.35). W opisie kwantowo-mechanicznym badanych układów uwzględniłem rozpuszczalnik (acetonitryl) poprzez model ciągły²⁹ – IEFPCM³⁰ w programie Gaussian; COSMO³¹ w programie ORCA.

Badania teoretyczne prowadziłem dla trzech różnych rodnikowych ligandów przedstawionych na Rysunku 8, pozwalających ocenić wpływ rosnącej delokalizacji niesparowanego elektronu w układzie aromatycznym (**psq**) oraz wpływ obecności dodatkowych heteroatomów (**ptsq**).



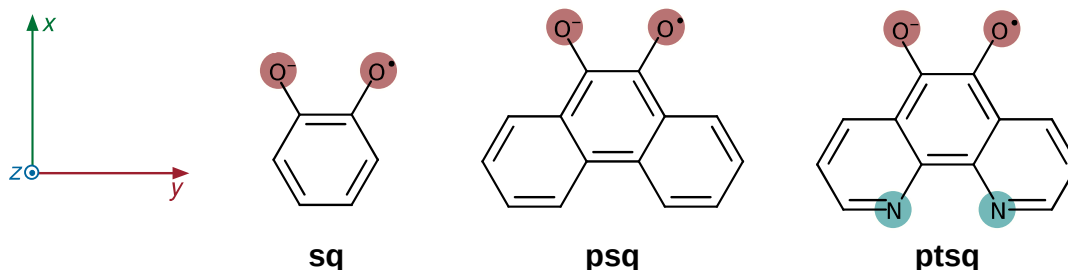
Rysunek 7. Widmo EPR (pasmo X) rodnika o-semichinonowego (po lewej) oraz rodnika o-semichinonowego oddziałującego z jonami Ca^{2+} (po prawej). Widma zarejestrowałem w temperaturze pokojowej w acetonitrylu.

Rodnik otrzymałem poprzez utlenienie katecholu (1,2-dihydroksybenzenu) jodem w acetonitrylu. Związek kompleksowy otrzymałem w wyniku tej samej reakcji prowadzonej w obecności CaCl_2 . Przypisanie izotropowych stałych $A(H)$ do odpowiednich grup protonów wykonałem na podstawie obliczeń DFT.

29 Nie rozważamy oddziaływań z pojedynczymi cząsteczkami rozpuszczalnika, ale jedynie kolektywny i czasowo uśredniony efekt solwatacji, ważnym parametrem charakteryzującym rozpuszczalnik w takim modelu jest jego stała dielektryczna. Więcej szczegółów można znaleźć w [Jensen 2007; Mennucci i Cammi, 2007].

30 Ang. *integral equation formalism variant of the polarizable continuum model*.

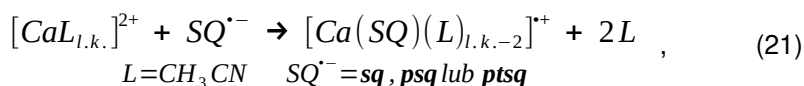
31 Ang. *conductor-like screening model*. Obecnie model COSMO w programie ORCA jest niedostępny z przyczyn prawnych.



Rysunek 8. Struktury rodników semichinonowych, których kompleksy z jonami Ca^{2+} były badane metodami DFT. Pokazano również kierunki osi tensora $\mathbf{g}$. Oznaczenia rodników są zgodne z artykułem [H2](#).

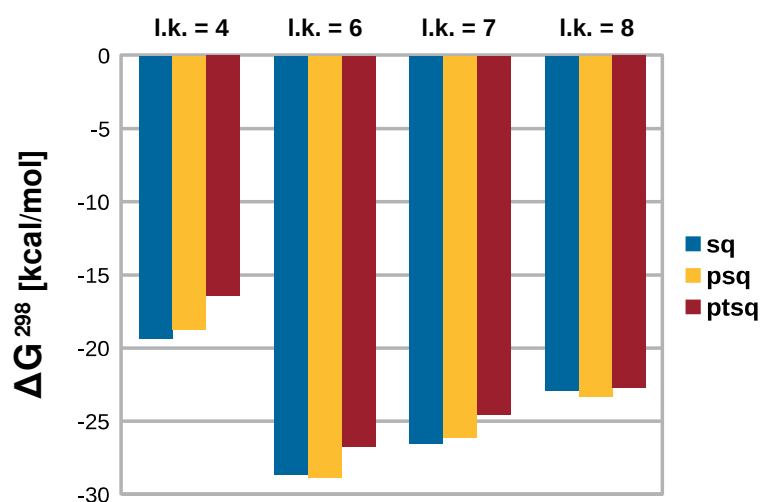
Pierwszym etapem było ustalenie możliwych struktur kompleksowych kationów $[\text{Ca}(\text{sq})]^{*+}$, $[\text{Ca}(\text{psq})]^{*+}$ oraz $[\text{Ca}(\text{ptsq})]^{*+}$. Struktury modelowe, które były poddawane optymalizacji, przygotowane zostały na podstawie struktur molekularnych, które zostały wcześniej wyznaczone dla diamagnetycznych związków Ca^{2+} o strukturze możliwie zbliżonej do badanych kompleksów. Były to głównie geometrie o liczbie koordynacyjnej (l.k.) jonu Ca^{2+} równej 8 oraz o l.k. = 7, jednak w tych strukturach l.k. były wymuszone budową ligandów. Dlatego jako modele obliczeniowe przyjąłem również kompleksy o l.k. = 6 i l.k. = 4. Semichinonowy ligand zawsze chelatował jon Ca^{2+} , pozostałe miejsca koordynacyjne uzupełnione były cząsteczkami acetonitrylu, czyli rozpuszczalnika powszechnie stosowanego w eksperymentalnych badaniach EPR tych układów.

Ocenę prawdopodobieństwa występowania struktur molekularnych o różnej l.k. przeprowadziłem poprzez teoretyczne (B3LYP/TZVP) wyznaczenie entalpii swobodnej (ΔG^{298}) dla modelowych reakcji tworzenia kompleksów o różnej l.k.:

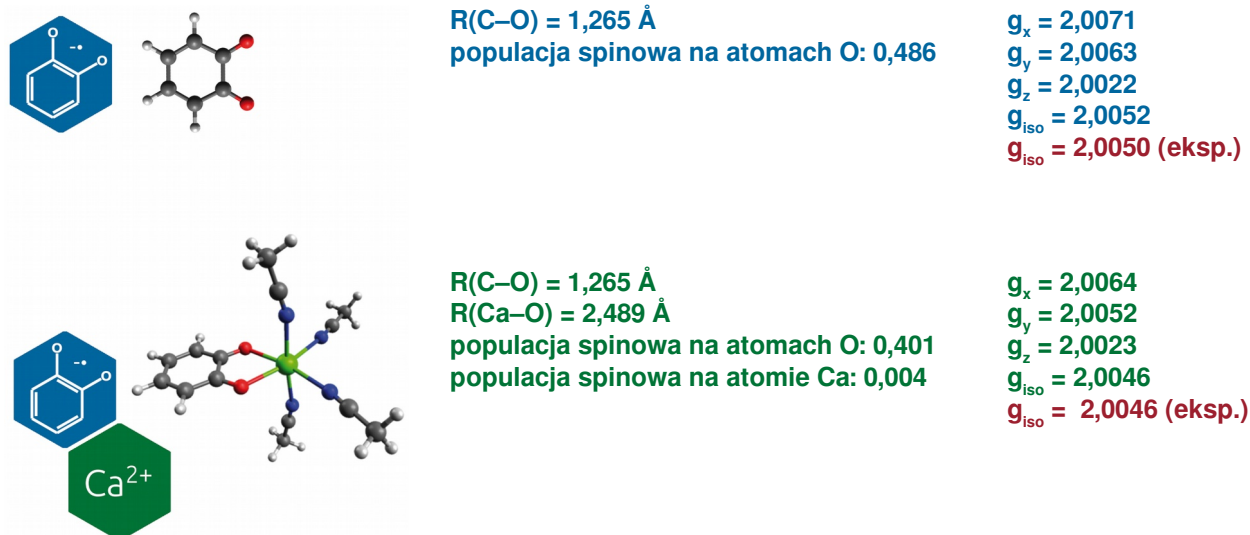


z uwzględnieniem rozpuszczalnika poprzez model ciągły IEFPCM. Obliczone wartości ΔG^{298} zostały przedstawione na wykresie (Rysunek 9). Niezależnie od rozpatrywanego rodnika oraz od przyjętej l.k. wartości ΔG^{298} są ujemne, co uzasadnia termodynamicznie reaktywność rodników o-semichinonowych w kontekście tworzenia związków koordynacyjnych z jonami Ca^{2+} . Dla każdego z badanych przeze mnie rodników najbardziej ujemne ΔG^{298} zostały przewidziane dla l.k. = 6, co wskazuje, że występowanie takiej struktury molekularnej jest najbardziej prawdopodobne.

Dzięki przeprowadzonym obliczeniom DFT udało mi się zidentyfikować zmiany, jakie w strukturze molekularnej i elektronowej rodników o-semichinonowych zachodzą jako następstwo tworzenia związku kompleksowego z jonami Ca^{2+} . Zmiany te zostały podsumowane na Rysunku 10 dla kompleksu $[\text{Ca}(\text{sq})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{*+}$, czyli kompleksu najprostszego z badanych przeze mnie rodników i l.k. jonu Ca^{2+} zapewniającej najniższą wartość ΔG^{298} .



Rysunek 9. Zmiana entalpii swobodnej (ΔG^{298}) obliczona dla reakcji danej Równaniem 21 dla trzech rodników o-semichinonowych w zależności od liczby koordynacyjnej Ca^{2+} .



Rysunek 10. Podsumowanie zmian w strukturze molekularnej i elektronowej oraz tensorze $\mathbf{g}$ rodnika **sq** w wyniku jego oddziaływania z jonem Ca^{2+} . Przedstawione dane pochodzą z obliczeń (SOMF-)B3LYP/TZVP z rozpuszczalnikiem (acetonitryl) uwzględnionym poprzez model ciągły; podane populacje spinowe pochodzą z analizy populacyjnej Löwdina.

Jak pokazuje ten przykład, oddziaływanie z jonem Ca^{2+} prowadzi do wydłużenia wiązań C–O w cząsteczce rodnika o-semichinonowego, do wyraźnego spadku sumarycznej populacji spinowej na atomach tlenu³² oraz do pojawienia się nieznacznej populacji spinowej na atomie Ca. Teoretycznie przewidziane zmiany populacji spinowych pozwoliły mi stwierdzić, że oddziaływanie między semichinonowym rodnikiem a kationem Ca^{2+} powoduje głównie przesunięcie gęstości spinowej z atomów tlenu na atomy węgla pierścienia aromatycznego.

Przedstawione zmiany w strukturze molekularnej i elektronowej skorelowałem z wyraźnym spadkiem dwóch składowych tensora $\mathbf{g}$: od $g_x = 2,0071$ do $g_x = 2,0064$ i od $g_y = 2,0063$ do $g_y = 2,0052$, który przekładały się na obniżenie wartości parametru g_{iso} . Należy zaznaczyć, że wartości teoretycznie obliczonych parametrów g_{iso} były bliskie wartościom wyznaczonym eksperymentalnie dla rodników nieoddziałujących z Ca^{2+} i dla ich kompleksów z tym kationem. Potwierdziło to poprawność przyjętych przeze mnie modeli obliczeniowych – zarówno dobranych metod, jak i struktur.

W Tabeli 1 zostały przedstawione trzy przyczynki do tensora $\mathbf{g}$ wynikające z relatywistycznej zmiany masy (Δg^{RMC}), diamagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego (Δg^{DC}) i paramagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego (Δg^{PSO}). Dwa pierwsze wkłady są niewielkie i mają przeciwne znaki, więc za odchylenie składowych g_x i g_y od $g_e = 2,0023$ odpowiada paramagnetyczny udział sprzężenia spinowo-orbitalnego Δg^{PSO} . Ponieważ Δg^{PSO} determinuje wartość składowych tensora $\mathbf{g}$, poddanie go dokładnej analizie pozwoliło mi zbadać szczegóły natury tensora $\mathbf{g}$ rodników semichinonowych oddziałujących z jonami Ca^{2+} .

Poprzez obliczenie Δg_i^{PSO} w przybliżeniu SOMF z zaniedbaniem całek dwuelektronowych wielocentrowych³³, oznaczonego jako $\Delta g_i^{PSO}(1c)$, uzyskałem przyczynki poszczególnych atomów do składowych g_x i g_y . Takie przybliżenie zwykle jest dokładne, ale w skrajnych przypadkach może prowadzić do znacznych błędów [Neese 2005]. Dlatego wartości Δg_i^{PSO} i $\Delta g_i^{PSO}(1c)$ zostały porównane (Tabela 1). Obserwowane różnice były marginalne, co potwierdziło zasadność poczynionego przybliżenia.

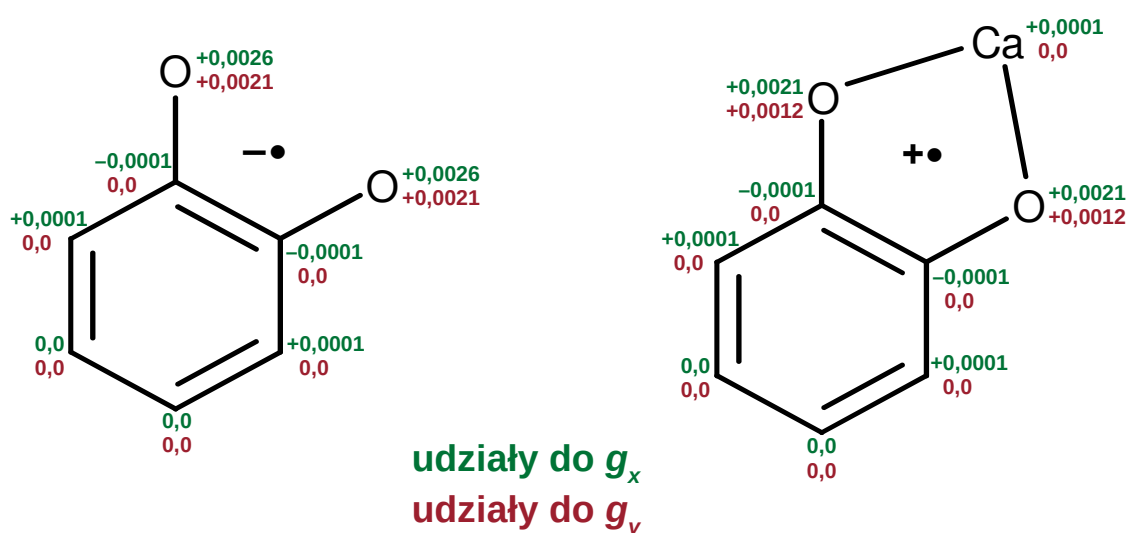
32 Wyniki analizy populacyjnej, w tym populacje spinowe, są efektem matematycznego podziału elektronów między atomy, orbitale atomowe lub baseny atomowe. Nie są one, w przeciwieństwie do gęstości elektronowej lub spinowej, będących funkcjami w trójwymiarowej przestrzeni, fizycznymi obserwabłami. Niemniej wyniki analizy populacyjnej nawiązują do intuicji chemicznej, przez co stanowią cenne narzędzie interpretacyjne. Przykładowo pozwalają ocenić zmiany, jakie zachodzą w gęstości elektronowej lub spinowej pod wpływem różnych czynników, np. pod wpływem oddziaływania z jonem metalu.

33 W równaniu 19 z pracy [Neese 2005].

Tabela 1. Przyczynki, zgodnie z Równaniem 13, do składowych tensora $\mathbf{g}$ dla rodnika **sq** i jego kompleksu z Ca^{2+} . Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SOMF-B3LYP/TZVP z rozpuszczalnikiem (acetonitryl) uwzględnionym poprzez model ciągły.

	sq			$[\text{Ca}(\mathbf{sq})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{*+}$		
	g_x	g_y	g_z	g_x	g_y	g_z
g_i	2,0071	2,0063	2,0022	2,0064	2,0052	2,0023
Δg_i^{RMC}	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002
Δg_i^{DC}	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002
Δg_i^{PSO}	0,0049	0,0040	0,0	0,0041	0,0029	0,0
$\Delta g_i^{\text{PSO}}(1c)$	0,0048	0,0039	0,0	0,0042	0,0028	0,0
$\Delta g_i^{\text{PSO}} - \Delta g_i^{\text{PSO}}(1c)$	0,0001	0,0001	0,0	-0,0001	0,0001	0,0

Udziały poszczególnych atomów w wartościach składowych g_x i g_y dla rodnika **sq** i kompleksu $[\text{Ca}(\mathbf{sq})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{*+}$ zostały przedstawione na Rysunku 11. Przyczynki pochodzące od atomów tlenu okazały się dominujące dla rodników nieoddziałujących z kationem Ca^{2+} i ich kompleksów. Tworzeniu kompleksów towarzyszyło obniżenie tych przyczynków przy jednoczesnym braku istotnych wkładów od atomów wapnia. Ta obserwacja wskazała, że efekt jonów Ca^{2+} na składowe g_x i g_y rodników o-semichinonowych jest pośredni – jon Ca^{2+} nie wnosi znaczących wkładów do składowych tensora $\mathbf{g}$, ale powoduje obniżenie wkładów pochodzących od atomów tlenu.



Rysunek 11. Wkłady poszczególnych atomów do składowych g_x i g_y dla rodnika **sq** i jego kompleksu $[\text{Ca}(\mathbf{sq})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{*+}$. Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SOMF-B3LYP/TZVP z rozpuszczalnikiem (acetonitryl) uwzględnionym poprzez model ciągły.

Wykorzystując jednokomponentową metodę opartą o formalizm skalarne hamiltonianu Pauliego zaproponowaną przez Schreckenbacha i Zieglera (1997) wykonałem interpretację zmian tensora $\mathbf{g}$ rodników

o-semichinonowych wynikającą z ich oddziaływania z kationem Ca^{2+} na podstawie wyznaczonych wkładów od sprzężeń wyidukowanych pomiędzy orbitalami Kohna-Shama obecnością zewnętrznego pola magnetycznego B_0 (Tabela 2). Te sprzężenia można interpretować jako udziały orbitalnych momentów magnetycznych pochodzących od poszczególnych stanów wzbudzonych, które podzieliłem na trzy grupy na podstawie prowadzących do nich przejść elektronowych: (i) z podwójnie obsadzonych orbitali molekularnych na orbital SOMO ($D \rightarrow S$); (ii) z orbitalu SOMO na orbitale nieobsadzone ($S \rightarrow V$); (iii) oraz z orbitali podwójnie obsadzonych na orbitale nieobsadzone ($D \rightarrow V$).

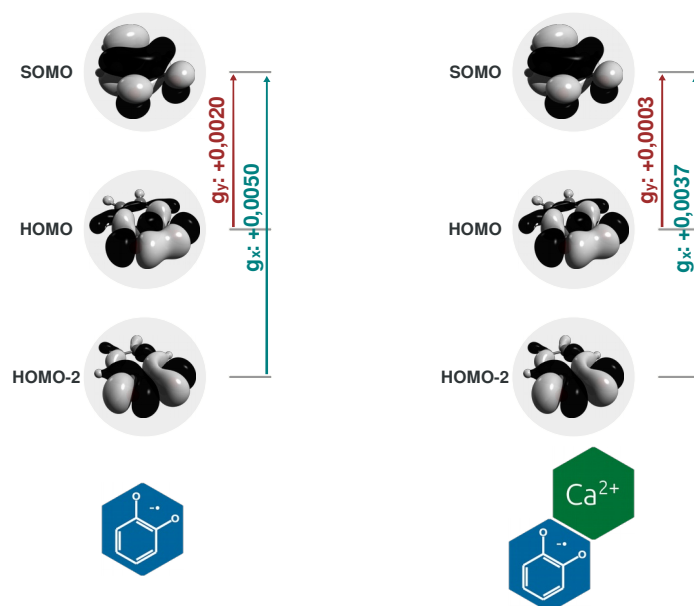
Dzięki przeprowadzonej analizie wykazałem, że stany wzbudzone należące do grupy $D \rightarrow S$ mają wyraźnie dominujący wpływ na składowe g_x i g_y przed i po utworzeniu związku kompleksowego. Natomiast zmniejszenie udziałów tych stanów wzbudzonych w porównaniu do nieskompleksowanego rodnika, a nie np. pojawienie się znacznego ujemnego udziału stanów wzbudzonych $S \rightarrow V$, rozpoznałem jako przyczynę obniżenia g_x i g_y wskutek tworzenia kompleksu z jonem wapnia.

Tabela 2. Przyczynki do składowych tensora $\mathbf{g}$ dla rodnika **sq** i jego kompleksu z Ca^{2+} pochodzące od trzech grup stanów wzbudzonych. Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SP-BP86/TZP.

	sq			[Ca(sq)(CH₃CN)₄]²⁺		
	g_x	g_y	g_z	g_x	g_y	g_z
Δg_i^{PSO}	0,0059	0,0047	0,0	0,0041	0,0025	-0,0002
$\sum (D \rightarrow V)$	-0,0002	0,0	0,0	-0,0002	0,0002	0,0
$\sum (S \rightarrow V)$	-0,0001	0,0002	0,0	-0,0002	-0,0002	0,0001
$\sum (D \rightarrow S)$	0,0062	0,0045	0,0	0,0045	0,0025	-0,0003

Wykazałem również, że w przypadku rodników o-semichinonowych składowa g_x jest zdominowana przez udział orbitalnego momentu magnetycznego pochodzącego od stanu wzbudzonego HOMO-2 $\rightarrow$ SOMO, natomiast składowa g_y przez udział tego momentu od stanu wzbudzonego HOMO $\rightarrow$ SOMO. Ponadto, jako przyczynę obniżenia składowych g_x i g_y wskutek tworzenia kompleksu z kationem Ca^{2+} ujawniłem wygaszenie udziałów tych dwóch konkretnych stanów wzbudzonych (Rysunek 12).

Podsumowując, poprzez przeprowadzone badania udało się doprowadzić do istotnego zwiększenia podstawowej wiedzy o oddziaływaniu rodników o-semichinonowych z jonami Ca^{2+} . Należy tutaj zaznaczyć, że wnioski uzyskane z realizacji celu 1 mają charakter bardziej ogólny i mogą być rozszerzone na inne diamagnetyczne metale. Wyniki teoretycznych badań opisanych w publikacji [H2](#), w szczególności identyfikacja zmian tensora $\mathbf{g}$, powinny ułatwić interpretację widm EPR dla skomplikowanych układów naturalnych, w których rodniki semichinonowe oddziałują z jonami Ca^{2+} lub w których takie oddziaływanie jest postulowane.



Rysunek 12. Najważniejsze przyczynki od stanów wzbudzonych do składowych g_x i g_y dla rodniaka **sq** (po lewej) i jego kompleksu $[\text{Ca}(\text{sq})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{*+}$ (po prawej). Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SP-BP86/TZP.

Cel 2 (publikacja H3 i H4):

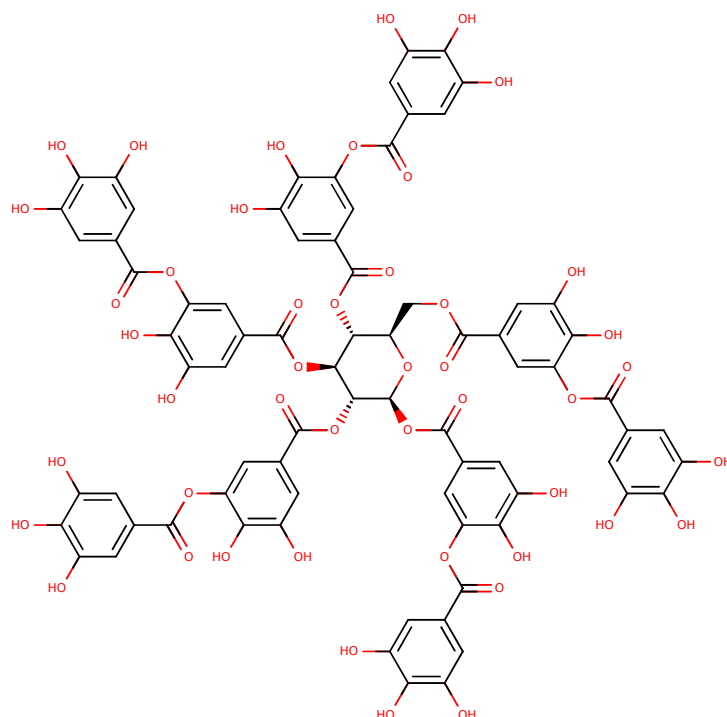
Identyfikacja centrów spinowych powstających w reakcji fenoli (również polifenoli) z kationami Hg^{2+}

Rtęć(II) była kolejnym kationem, którego oddziaływanie z rodnikami o-semichinonowymi badałem w trakcie projektu habilitacyjnego. Jony metali ciężkich, w tym również $\text{Hg}(\text{II})$, mogą przedostawać się do środowiska naturalnego zarówno wskutek procesów naturalnych, jak i czynników antropogenicznych. Stanowią one istotne zanieczyszczenie środowiska, szczególnie niebezpieczne ze względu na fakt, że w przeciwieństwie do większości zanieczyszczeń organicznych, jony metali ciężkich nie ulegają w środowisku procesom degradacji [Jan i wsp. 2015; Wu i wsp. 2016]. Nie może zatem dziwić, że w środowisku dochodzi do oddziaływania między naturalnymi polifenolami, np. kwasami huminowymi lub taninami, i jonami ciężkich metali, które może prowadzić do powstawania nowych układów rodnikowych [H3; H4; Christoforidis i wsp. 2010; Jezierski i wsp. 2000; Witwicki i wsp. 2009a].

Punktem wyjścia w moich badaniach nad powstawaniem centrów rodnikowych w naturalnych układach fenolowych była reakcja między kwasem taninowym i jonami Hg^{2+} przebiegająca z dostępem tlenu atmosferycznego. Kwas taninowy jest komercyjnie dostępnym przedstawicielem tanin³⁴. Jego wzór sumaryczny zwykle podaje się jako $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, co odpowiada strukturze przedstawionej na Rysunku 13, jednak w rzeczywistości ilość reszt galusowych³⁵ jest zmienna i mocno zależna od pochodzenia kwasu taninowego [Berlinck i wsp. 1995].

³⁴ Grupa polifenoli będących roślinnymi metabolitami wtórnymi. Masa cząsteczkowa tanin mieści się w zakresie od kilkuset do kilku tysięcy daltonów. Taniny podzielić można na dwie grupy: (1) powstałe z polimeryzacji kwasów fenolowych i cukrów (głównie glukozy) oraz (2) powstałe w wyniku łączenia flawonoidów [Quideau i wsp. 2011].

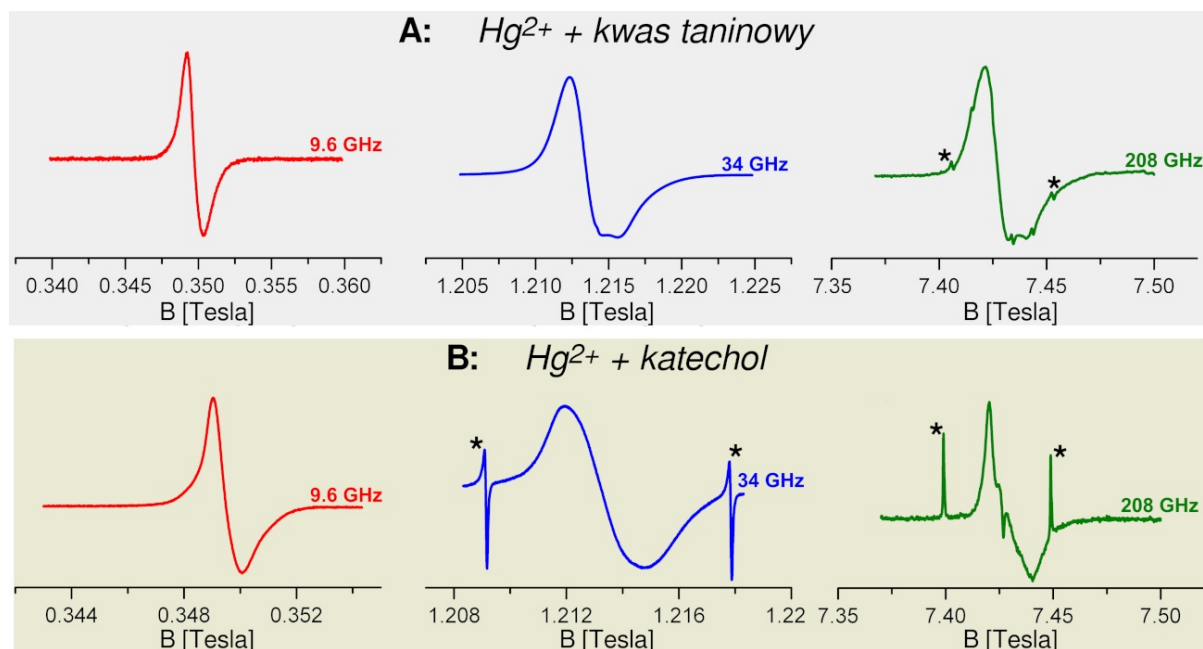
³⁵ Kwas galusowy – kwas 3,4,5-trihydroksybenzoesowy.



Rysunek 13. Struktura kwasu taninowego.

W wyniku reakcji kwasu taninowego z jonami Hg^{2+} w środowisku lekko kwaśnym ($\text{pH} \sim 3\text{-}6$) w obecności tlenu atmosferycznego powstawał osad (**H3**). Zarejestrowane dla niego w paśmie X ($\sim 9,7$ GHz) widmo EPR składało się z jednej nierozdzielonej linii o parametrze $g = 2,0015$ potwierdzając, że w wyniku reakcji powstawał układ rodnikowy. Celem wyznaczenia składowych tensora $\mathbf{g}$ pomiary EPR wykonane zostały w paśmie Q (34 GHz) oraz z wykorzystaniem spektroskopii EPR wysokich pól/wysokich częstotliwości (208 GHz). Chociaż uzyskane widma nie były całkowicie rozdzielone (Rysunek 14A), to jednak rosnąca wraz z częstotliwością promieniowania asymetria linii pozwoliła na wyznaczenie poprzez symulację trzech składowych tensora $\mathbf{g}$: $g_x = 2,0037$, $g_y = 2,0020$ i $g_z = 1,9978$. Należy zaznaczyć, że te trzy wartości składowych tensora $\mathbf{g}$ umożliwiały poprawne wysymulowanie widm eksperymentalnych w każdej z użytych częstotliwości.

Mając na uwadze złożoną strukturę kwasu taninowego reakcja z Hg^{2+} była powtórzona dla fenoli o ściśle określonej strukturze, tj. dla kwasu galusowego (kwasu 3,4,5-trihydroksybenzoesowego), kwasu elagowego (2,3,7,8-tetrahydroksychromeno[5,4,3-cde]chromeno-5,10-dionu), pirogalolu (1,2,3-trihydroksybenzenu) i katecholu (1,2-dihydroksybenzenu). Widma EPR dla produktów reakcji Hg^{2+} z tymi fenolami potwierdziły powstawanie układu rodnikowego. Składowe tensora $\mathbf{g}$, zestawione w Tabeli 3, zostały wyznaczone wyłącznie dzięki zastosowaniu wyższych częstotliwości promieniowania mikrofalowego w pomiarach EPR. Przykładowe widma są pokazane na Rysunku 14B.



Rysunek 14. Widma EPR rodnikowych układów wygenerowanych z kwasu taninowego (A) i katecholu (B) w wyniku reakcji z Hg^{2+} . Symbolem „*” zaznaczono standard częstości/pola. W przypadku 208 GHz dla kompleksu kwasu taninowego oraz 34 GHz dla kompleksu katecholu użyto $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$; w przypadku 208 GHz dla kompleksu katecholu użyto klatratu z uwiecznionymi atomami wodoru [Stoll i wsp. 2010].

Tabela 3. Składowe tensorów $\mathbf{g}$ wyznaczonych eksperymentalnie dla układów rodnikowych powstających w reakcji Hg^{2+} z fenolami

	g_x	g_y	g_z	g_{iso}^*
Hg^{2+} + kwas taninowy	2,0037	2,0020	1,9987	2,0015
Hg^{2+} + kwas galusowy	2,0050	2,0028	1,9978	2,0019
Hg^{2+} + elagowy	2,0038	2,0023	1,9987	2,0015
Hg^{2+} + pirogalol	2,0040	2,0015	1,9990	2,0015
Hg^{2+} + katechol	2,0038	2,0024	1,9985	2,0016
kwas 3,4-dihydroksybenzoesowy**	2,0062	2,0057	2,0024	2,0048

* obliczone jako $g_{\text{iso}} = 1/3(g_x + g_y + g_z)$

** wyznaczone dla rodnika semichinonowego otrzymanego poprzez utlenienie kwasu 3,4-dihydroksybenzoesowego [Witwicki i wsp. 2009b]

Zbieżność składowych tensora $\mathbf{g}$ dla układów otrzymanych z małowcząsteczkowych fenoli i z kwasu taninowego świadczyła o podobieństwie struktury centrów rodnikowych w obu układach. Co więcej, obserwowane wartości g_x i g_y były wyraźnie niższe niż oczekiwane dla nieskompleksowanego rodnika semichinonowego, np. otrzymanego poprzez utlenienie kwasu 3,4-dihydroksybenzoesowego ($g_x = 2,0062$, $g_y = 2,0057$ i $g_z = 2,0024$ [Witwicki i wsp. 2009b]). Obniżenie to było podobne do tego opisanego dla kompleksów

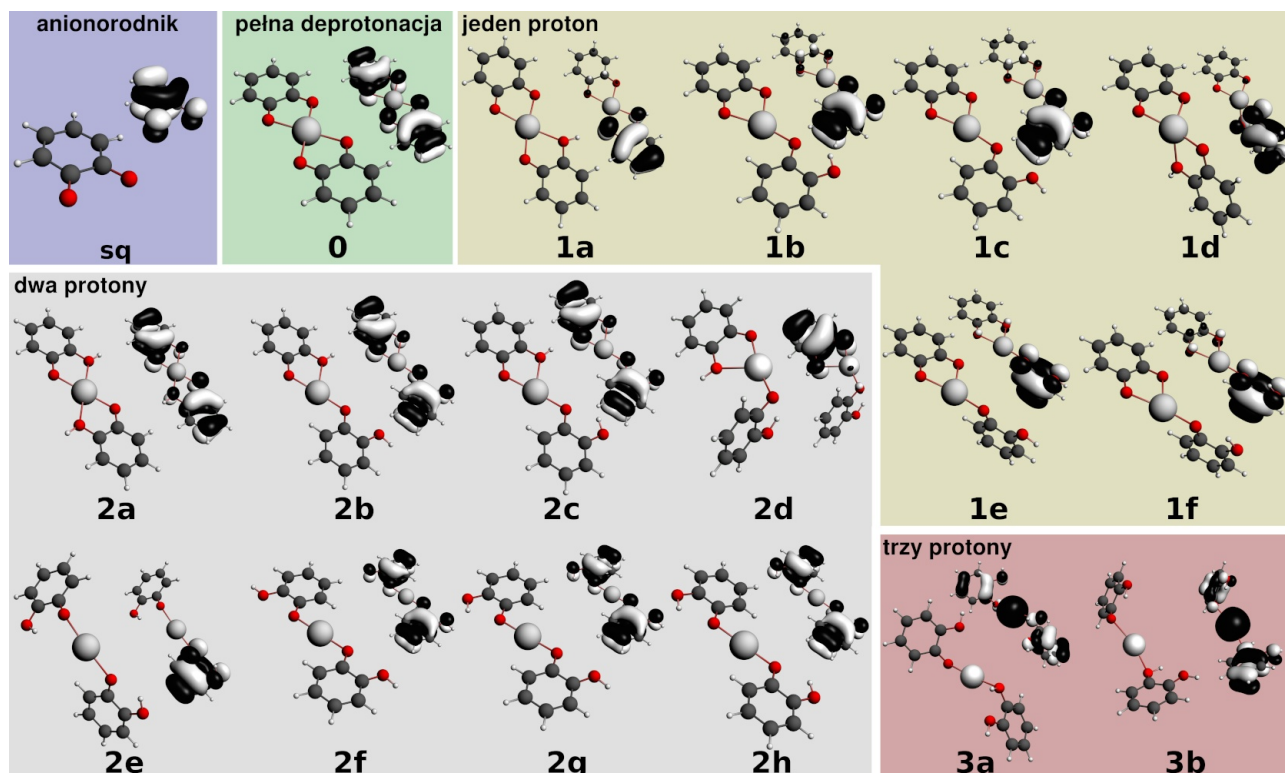
z jonami Ca^{2+} w pracy **H2** i dowodziło, że powstające w reakcji Hg^{2+} z fenolami centra paramagnetyczne są kompleksami rodnika semichinonowego z jonami Hg^{2+} .

Cechą odróżniającą wyznaczone na podstawie widm EPR tensory $\mathbf{g}$ kompleksów semichinonów z Hg^{2+} od tych jakie wykazują kompleksy z Ca^{2+} jest wyraźny spadek składowej g_z poniżej g_e dla kompleksów Hg^{2+} . Efekt ten przypisałem obecności niewielkiej gęstości spinowej na atomie Hg. Nawet niewielka, porównywalna do tej obserwowanej na atomie Ca, gęstość spinowa na Hg powinna mieć znaczny wpływ na wartości składowych tensora $\mathbf{g}$ ze względu na nieporównywalnie silniejszy efekt sprzężenia spinowo-orbitalnego dla ciężkiego atomu rtęci.

Istotnym faktem jest, że najprostszym związkiem, który w reakcji z Hg^{2+} dawał rodnikowe kompleksy, był katechol. Oznaczało to, że podstawową jednostką strukturalną wymaganą do otrzymania opisywanych tu rodnikowych kompleksów rtęci był pierścień benzenowy podstawiony dwiema wicynalnymi grupami hydroksylowymi.

Katechol został zatem wybrany jako modelowy związek do badań teoretycznych nad strukturą nowych rodnikowych kompleksów rtęci(II). W badaniach tych uwzględniłem różne geometrie sfery koordynacyjnej metalu możliwe dla l.k. = 2, 3 lub 4 (najpopularniejsze liczby koordynacyjne dla Hg^{2+} [McAuliffe 1997; Morsali i Masoomi 2009]) oraz różne stopnie deprotonacji katecholowych ligandów. Optymalizacja struktur molekularnych prowadzona była w programie ORCA 2.9.1 przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej def2-TZVP wraz z relatywistycznym efektywnym potencjałem do opisu elektronów rdzenia Hg (ECP60MWB). Ze względu na obecność ciężkiego atomu (Hg) obliczenia tensora $\mathbf{g}$ wykonałem w programie ADF 2012 metodą dwukomponentową [van Lenthe i wsp. 1997]. Zgodność pomiędzy teoretycznie obliczonym (BP86/TZP) i wyznaczonym z widm EPR tensorem $\mathbf{g}$ miała odegrać rolę kryterium w ocenie, które z teoretycznie przewidzianych struktur dobrze oddają naturę centrów rodnikowych obserwowanych eksperymentalnie. Uzyskane przeze mnie struktury, dla których energia względna nie przekraczała 6 kcal/mol są pokazane na Rysunku 15.

Najlepszą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi składowymi tensora $\mathbf{g}$ odnotowano dla struktury **1d** (obl. $g_x = 2,0045$, $g_y = 2,0014$ i $g_z = 1,9940$). Pozwoliło to stwierdzić, że w rodnikowych kompleksach powstających z badanych fenoli geometria koordynacyjna kationu Hg^{2+} jest tetraedryczna, a jeden z ligandów pozostaje pojedynczo sprotonowany. Zmniejszenie wartości trzech składowych tensora $\mathbf{g}$ przypisałem obniżeniu sumarycznej populacji spinowej na atomach tlenu z 0,450 dla nieskopleksowanego anionorodnika do 0,395 dla kompleksu **1d** i wydłużeniem wiązań C–O z 1,260 Å do 1,337 Å. Obliczenia DFT potwierdziły moją hipotezę o niskiej populacji spinowej na atomie Hg wysuniętą na podstawie eksperymentalnie obserwowanego obniżenia wartości g_z poniżej g_e . Populacja spinowa przewidziana dla atomu Hg w kompleksie **1d** wynosiła 0,004, czyli była porównywalna z obserwowaną dla kompleksów Ca^{2+} .



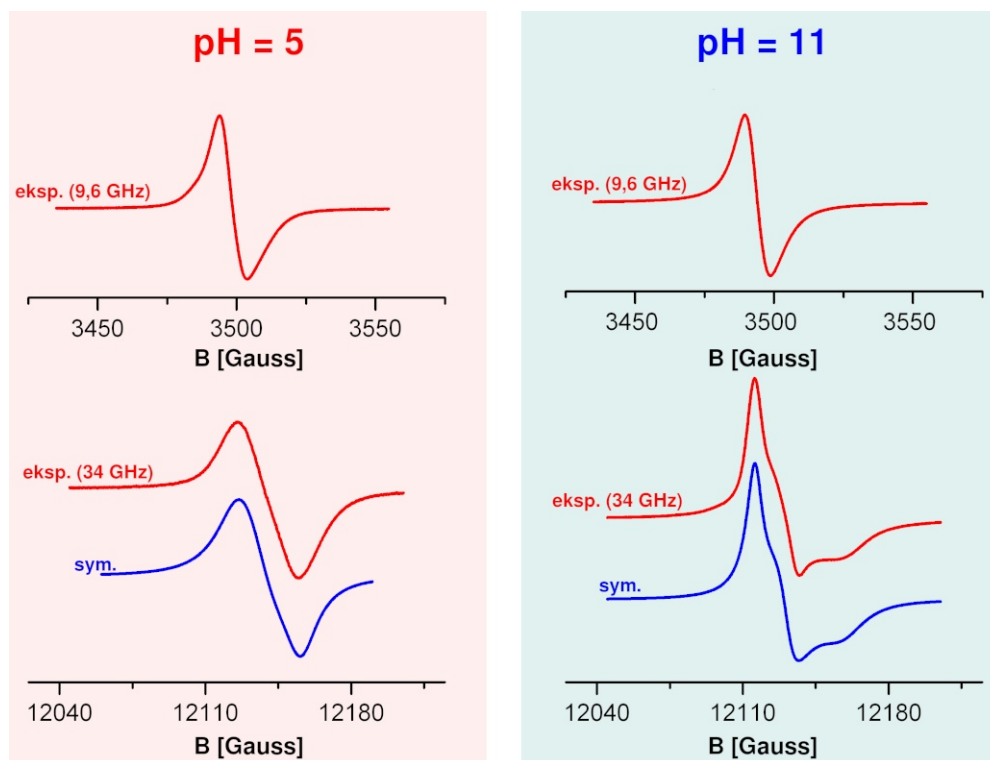
Rysunek 15. Teoretycznie obliczone struktury kompleksów Hg^{2+} z rodnikową pochodną katecholu. Pokazano również kontury SOMO. Obliczone składowe tensorów $\mathbf{g}$ oraz energie względne znajduje się w publikacji [H3](#) w Tabeli 2.

Dalsze badania ujawniły, że zmiana pH mieszaniny reakcyjnej ma istotny wpływ na widmo EPR powstającego rodnikowego kompleksu rtęci ([H4](#)). Składowe g_x i g_y tensora rosły wraz z pH, natomiast składowa g_z zmieniała się w zdecydowanie mniejszym stopniu. Przykładowo dla kompleksu Hg^{2+} otrzymanego z katecholu w pH = 5 składowe $g_x = 2,0038$, $g_y = 2,0024$ i $g_z = 1,9985$, natomiast w pH = 11 przyjmowały one wartości $g_x = 2,0054$, $g_y = 2,0037$ i $g_z = 1,9988$. Zwiększenie pH mieszaniny reakcyjnej miało też wpływ na kształt widma EPR – linia widna stawała się zdecydowanie lepiej rozdzielona ze względu na składowe tensora $\mathbf{g}$ (Rysunek 17).

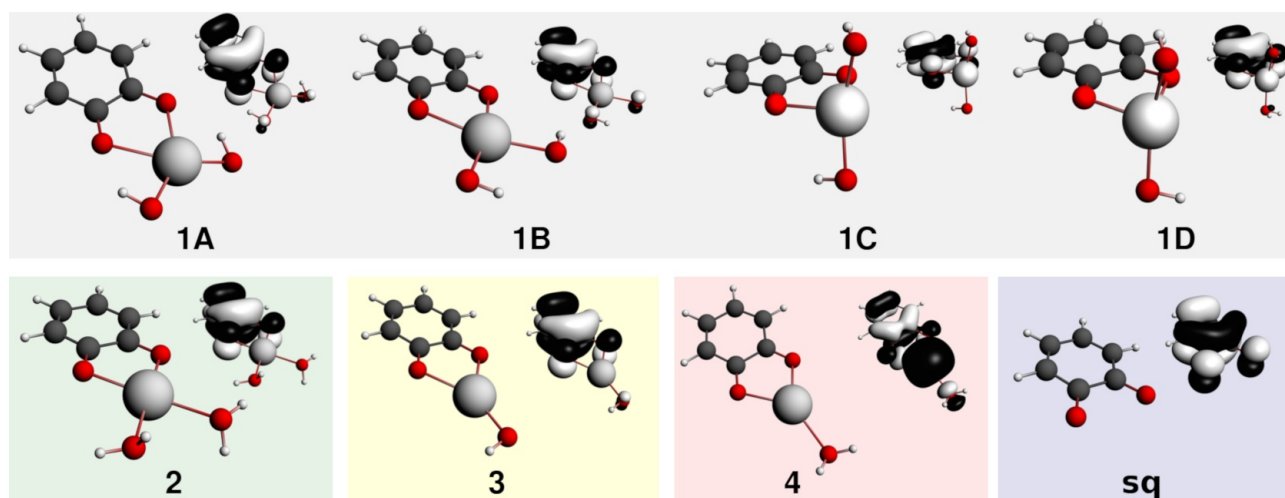
Zarówno różnice w składowych tensora $\mathbf{g}$, jak i zmiana kształtu widma jednoznacznie dowodziły faktu, że wzrost pH mieszaniny reakcyjnej prowadzi do powstania innej formy kompleksu. Ponieważ wykazano, że w pH = 5 ([H3](#)) jeden z ligandów jest pojedynczo sprotonowany, można byłoby oczekiwać, że wyższe pH doprowadzi do oddysocjowania tego protonu. W wyniku powstawałby kompleks o modelowej strukturze **0** (Rysunku 15). Jednak składowe tensora $\mathbf{g}$ obliczone przy użyciu dwukomponentowej metody DFT dla **0** wynosiły $g_x = 2,01777$, $g_y = 2,00023$ i $g_z = 1,98165$. Istotne różnice pomiędzy teoretycznie przewidzianymi wartościami dla **0** a tymi wyznaczonymi z widma EPR sugerowały, że wraz ze wzrostem pH mieszaniny reakcyjnej prawdopodobne są zmiany strukturalne kompleksu posunięte dalej niż deprotonacja liganda.

Przyjąłem zatem hipotezę, że wzrost pH prowadzi do zmiany ligandów w sferze koordynacyjnej kationu Hg^{2+} . Celem potwierdzenia tego założenia przeprowadziłem obliczenia dla modeli strukturalnych, w których sfera koordynacyjna Hg^{2+} zawierała jeden zdeprotonowany rodnik o-semichinonowy i była uzupełniana jonami

OH^- , dostępnymi jako potencjalne ligandy w środowisku zasadowym, lub cząsteczkami wody. Odpowiednie zoptymalizowane struktury zostały przedstawione na Rysunku 17.



Rysunek 17. Porównanie widm EPR dla rodnikowych kompleksów Hg^{2+} otrzymanych z katecholu w $\text{pH} = 5$ i $\text{pH} = 11$.



Rysunek 17. Struktury hipotetycznych kompleksów Hg^{2+} z rodnikową pochodną katecholu, które mogłyby powstawać w środowisku zasadowym. Pokazano również kontury SOMO. Obliczone składowe tensorów g oraz energie względne znajdują się publikacji [H4](#) na Rysunku 3.

Dobłą zgodność pomiędzy eksperymentalnie wyznaczonymi i teoretycznie obliczonymi składowymi tensora **g** odnotowałem dla struktury **1A** (obl. $g_x = 2,0076$, $g_y = 2,0036$ i $g_z = 2,0005$) oraz **3** (obl. $g_x = 2,0060$, $g_y = 2,0031$ i $g_z = 1,9939$). Obserwowana zbieżność między teorią i eksperymentem pozwoliła mi wyciągnąć wniosek, że w przypadku reakcji Hg^{2+} z fenolami, biegnącej w środowisku zasadowym w obecności tlenu atmosferycznego, utworzone rodnikowe kompleksy Hg^{2+} zawierają jeden skoordynowany anionorodnik o-semichinonowy natomiast sfera koordynacyjna Hg^{2+} uzupełniona jest anionami OH^- .

Zastosowanie modelowania molekularnego metodami DFT pozwoliło mi również w sposób ilościowy ocenić różnice strukturalne między kompleksami tworzącymi się w środowisku kwaśnym i zasadowym. Długość wiązań C–O była krótsza dla form powstających w $\text{pH} = 11$ (1,268 Å for **1A** i 1,282 Å dla **3**) niż dla kompleksu powstającego w środowisku kwaśnym (1,337 Å dla **1d**). Sumaryczna populacja spinowa na atomach tlenu była wyższa dla **1A** (0,436) i **3** (0,408) niż dla **1d** (0,395). Również w przypadku kompleksów powstających w środowisku zasadowym obliczenia DFT wykazały występowanie niewielkiej populacji spinowej na atomie Hg (0,001 dla **1A** i 0,004 dla **3**), która tłumaczy obniżenie składowej g_z poniżej wartości g_e .

Należy podkreślić, że moje badania nad kompleksami kationu Hg^{2+} z rodnikami semichinonowymi miały nie tylko wymiar podstawowy (dostarczenie informacji o strukturze molekularnej i elektronowej oraz skorelowanie jej z tensorem **g**), ale wniosły również istotną nową wartość analityczną. Udokumentowanie, że kompleksy Hg^{2+} z rodnikami semichinonowymi wykazują charakterystycznie niskie składowe tensora **g**, które prowadzą do niskiego parametru g_{iso} , umożliwia potencjalną identyfikację skażenia jonami Hg^{2+} w rozmaitych układach naturalnych, w których występują związki fenolowe.

Cel 3 (publikacja H1):

Identyfikacja struktury trwałych rodników występujących w kwasach huminowych

Kolejną po taninach grupą naturalnych polifenoli, które badałem w trakcie pracy naukowej, były kwasy huminowe. Stanowią one nieodzowny składnik wszelkich gleb oraz naturalnych słodkich i słonych wód. Kwasy huminowe powstają w procesie przemian, jakim poddawana jest martwa materia organiczna i tym samym stanowią niezmiernie istotne ogniwo łańcucha obiegu węgla w przyrodzie [Senesi 1990; Senesi i Loffredo 1999; Stevenson 1994].³⁶

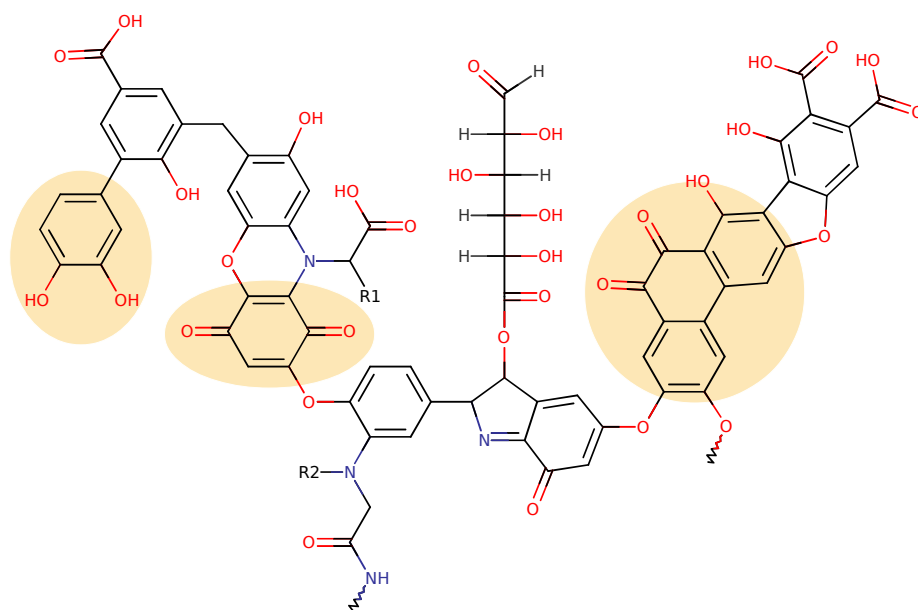
Bez wątplenia za niezwykłą należy uznać strukturę kwasów huminowych. Stanowią one mieszaninę wielkocząsteczkowych (zwykle od 10 do 50 kDa) związków organicznych o zmiennej budowie, zależnej zarówno od składu wyjściowej materii organicznej, jak i warunków, w jakich powstają. Ze względu na niejednorodność cząsteczek znana jest jedynie ogólna charakterystyka strukturalna kwasów huminowych. Typowa makrocząsteczka kwasu huminowego zawiera różnorodne grupy funkcyjne przyłączone do pierścieni aromatycznych oraz do cyklicznych i łańcuchowych fragmentów alifatycznych. Najliczniej reprezentowane są

³⁶ Znaczenie kwasów huminowych dla procesów biochemicznych zachodzących w glebach jest niezwykle istotne. Są one grupą związków warunkujących żyzność gleb, m.in. dzięki zdolności do stopniowego uwalnianiu pierwiastków biogennych (N, P i S), do utrzymywania stałego pH gleb (właściwości buforujące) oraz dzięki wielu specyficznym efektom wywieranym na wzrost roślin. Istotną cechą tych niezwykłych substancji jest ich duży potencjał do wiązania w glebach jonów metali oraz organicznych ksenobiotyków (np. pestycydów).

ugrupowania karboksylowe oraz fenolowe, powszechnie występują ugrupowania alkoholowe, aldehydowe, ketonowe i chinonowe. Ponadto struktura kwasów huminowych może zawierać fragmenty będące cukrami, aminokwasami czy wręcz peptydami [Senesi 1990; Senesi i Loffredo 1999; Stevenson 1994]. Popularny jakościowy³⁷ modelem cząsteczki kwasu huminowego został zaproponowany przez Stevensona (1994) (Rysunek 18).

Cechą odróżniającą kwasy huminowe od innych polifenoli, w tym od tanin, jest fakt, że nieodzownym i trwałym elementem ich struktury są rodniki (tzw. rodniki *natywne*³⁸), których występowanie w kwasach huminowych zostało potwierdzone dzięki spektroskopii EPR [Senesi 1990; Senesi i Loffredo 1999].

W kwasach huminowych można obserwować również drugi rodzaj rodników, które mogą powstawać dzięki działaniu na kwasy huminowe różnych czynników chemicznych. Rodniki tego typu nie stanowią permanentnego elementu struktury kwasów huminowych, ich czas życia jest ograniczony i z tego powodu nazywane są *rodnikami krótko żyjącymi*³⁹. W swoich wcześniejszych badaniach potwierdziłem, że rodniki *krótko żyjące* to anionorodniki semichinonowe [Witwicki i wsp. 2009b].



Rysunek 18. Model struktury kwasu huminowego zaproponowany przez Stevensona (1994). Na rysunku zostały zaznaczone fragmenty strukturalne umożliwiające powstawanie rodników semichinonowych.

Zastosowanie przez Christoforidisa i wsp. (2007) spektroskopii EPR wysokich pól/wysokich częstotliwości pozwoliło na wyznaczenie trzech składowych tensora **g** dla trwałych rodników obecnych w kwasach huminowych ($g_x \approx g_y \approx 2.0032$, $g_z \approx 2.0023$). Jednak struktura molekularna *natywnych* centrów rodnikowych

³⁷ Cząsteczka w modelu Stevensona jest za mała (około 1,5 kDa po przyjęciu $R = CH_3$), jednak zawiera wszystkie istotne typy ugrupowań.

³⁸ Ang. *native radicals* lub *indigenous radicals*.

³⁹ Ang. *transient radicals*.

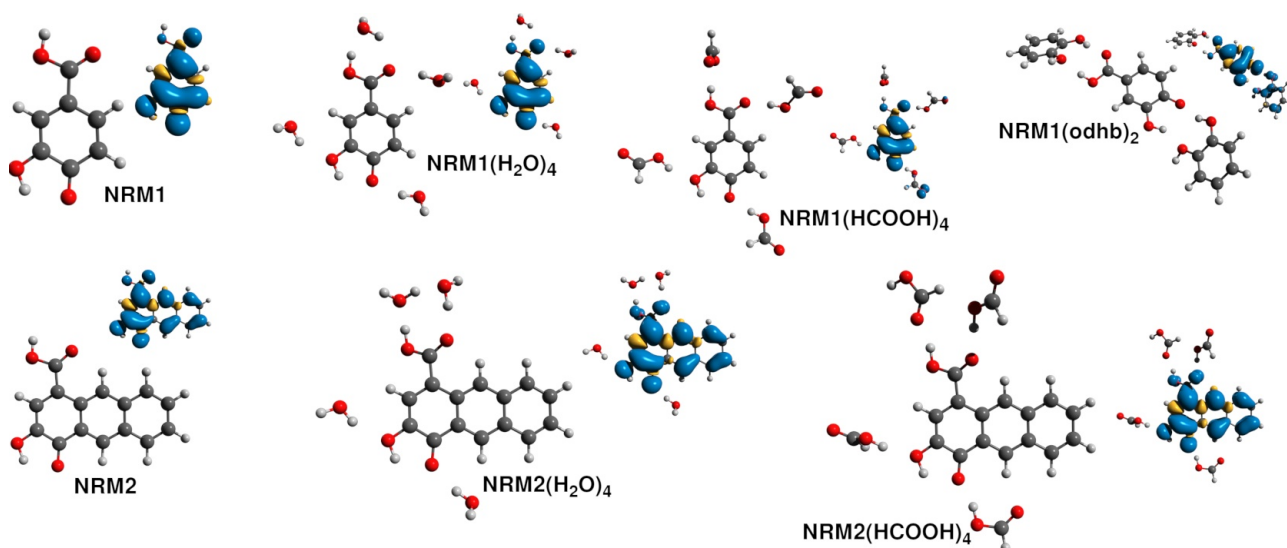
pozostawała ciągle sprawą dyskusyjną. Celem rozwiązania tego problemu naukowego wykorzystałem opublikowane przez Christoforidisa i wsp. (2007) składowe tensora **g** w procedurze przedstawionej na Rysunku 5.

Problem rozmiaru i braku ścisłego określenia struktury kwasów huminowych rozwiązałem poprzez zastosowanie w obliczeniach DFT modeli klasterowych (Rysunek 19). Rodnikowym rdzeniem tych modeli były sprotonowane semichinony pochodzące od kwasu 3,4-dihydroksybenzoesowego (**NRM1**) oraz 1-karboksylo-3,4-dihydroksyantracenu (**NRM2**), co pozwoliło dodatkowo ocenić wpływ rosnącej aromatyczności na składowe tensora **g**. Jako model przyjęto rodnik sprotonowany, gdyż Christoforidisa i wsp. (2007) wykazali, że *rodniki natywne* wskutek rosnącego pH przechodzą w *rodniki krótko żyjące*, co jest tożsame z istnieniem równowagi kwasowo zasadowej między tymi dwiema grupami rodników ($pK_a = 8,8-9,2$). Dla celów porównawczych w publikacji **H1** zdeprotonowane anionorodniki również poddałem badaniom teoretycznym.

Należy zaznaczyć, że kwasy fenolowe były z sukcesami stosowane jako małowymagowe mimetyki naturalnych polifenoli o rozbudowanej strukturze, co uzasadniało mój wybór tej grupy związków jako modeli w prowadzonych badaniach. [**H3**; **H4**; Cornard i wsp. 2008; Christoforidis i wsp. 2010; Witwicki i wps. 2009a; Witwicki i wsp. 2009b].

Celem odwzorowania oddziaływań wodorowych, jakim *natywne* centrum rodnikowe może ulegać w makromolekularnej matrycy kwasu huminowego, przyjęte przeze mnie modele obliczeniowe zawierały:

- cząsteczki wody, które miały odwzorować ogólny efekt wiązań wodorowych,
- cząsteczki kwasu mrówkowego, które miały modelować takie oddziaływanie z grupami karboksylowymi,
- lub cząsteczki o-dihydroksybenzenu (odhb), co miało pozwolić na odwzorowanie oddziaływania wodorowego z fenolowymi fragmentami kwasu huminowego.



Rysunek 19. Modele klasterowe *natywnych* centrów rodnikowych występujących w kwasach huminowych; pokazano również kontury gęstości spinowej (niebieski kolor dla gęstości α , żółty dla gęstości β).

Optymalizacja struktur molekularnych prowadzona była w programie Gaussian 09 przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVP. Do obliczeń tensora ***g*** wybrałem metodę jednokomponentową zaimplementowaną w programie ORCA 2.7.0 oraz funkcjonały BP86 i B3LYP w połączeniu z bazą funkcyjną EPR-II.

W przypadku form sprotonowanych wykazałem zdecydowaną różnicę w koncentracji gęstości spinowej na sprotonowanym i pozbawionym atomu wodoru hydroksylowym atomie tlenu. Jednak składowe g_x i g_y obliczone dla prostego modelu **NRM1** ($g_x = 2,0076$, $g_y = 2,0048$ i $g_z = 2,0022$) były wyraźnie zawyżone w porównaniu z danymi eksperymentalnymi ($g_x \approx g_y \approx 2.0032$, $g_z \approx 2.0023$). Uwzględnienie wiązań wodorowych poprzez modele klasterowe **NRM1(H₂O)₄** ($g_x = 2,0070$, $g_y = 2,0048$ i $g_z = 2,0022$) oraz **NRM1(HCOOH)₄** ($g_x = 2,0066$, $g_y = 2,0047$ i $g_z = 2,0022$), powodowało znaczne obniżenie g_x i tym samym wyraźnie poprawiało jej zgodność z wartościami eksperymentalnymi.

Struktura modelu **NRM1** nie była jednak w stanie oddać, nawet w przybliżony sposób, możliwości delokalizacji gęstości spinowej w makromolekularnej strukturze kwasu huminowego. Jak widać po konturach gęstości spinowej dla **NRM2**, ten efekt powinien być znaczny i jak pokazują wykonane przeze mnie obliczenia tensora ***g*** wpływ wzrostu aromatyczności rodnika na wartości g_x i g_y jest bardzo istotny: dla **NRM2(H₂O)₄** $g_x = 2,0051$, $g_y = 2,0040$ i $g_z = 2,0023$ oraz dla **NRM2(HCOOH)₄** $g_x = 2,0047$, $g_y = 2,0038$ i $g_z = 2,0023$. Pomimo znacznej poprawy wyników obliczeń dla klasterów **NRM2** wartości ich składowych g_x i g_y dalej nieznacznie odbiegały od wartości eksperymentalnych, co wynikało z prostego modelu molekularnego⁴⁰.

Z porównania wyników obliczeń tensora ***g*** z danymi eksperymentalnymi wyłonił się pełen obraz struktury molekularnej *natywnych rodników*. Ich centra rodnikowe muszą być zaangażowane w wiązania wodorowe z innymi grupami funkcyjnymi obecnymi w kwasach huminowych oraz ich struktura musi umożliwiać znaczną delokalizację gęstości spinowej. Delokalizacja ta musi być posunięta dalej niż w przypadku modeli **NRM2**, więc i struktura *natywnych* centrów rodnikowych powinna być zdecydowanie bardziej rozbudowana.

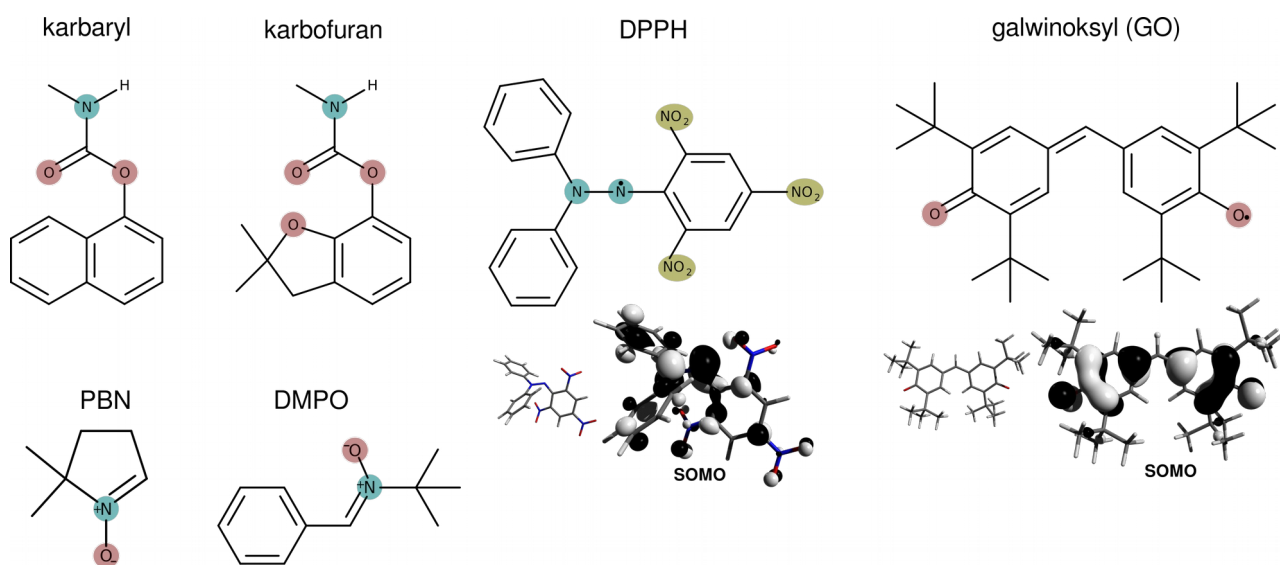
Należy zaznaczyć również ogólne znaczenie moich badań opisanych w artykule **H1**. Zgodnie z moją wiedzą, w momencie publikacji były to pierwsze badania teoretyczne poświęcone szczegółowej analizie wpływu struktury molekularnej i wiązań wodorowych na strukturę elektronową sprotonowanych rodników semichinonowych. Ponadto dzięki odpowiedniemu doborowi modeli nie tylko określiłem aspekty strukturalne *natywnych* centrów rodnikowych, ale również pokazałem, jaki wpływ ma deprotonacja, wzrost aromatyczności i tworzenie wiązań wodorowych na składowe tensora ***g*** rodnika semichinonowego. Czynniki te były również analizowane ze względu na udziały poszczególnych atomów oraz stanów wzbudzonych (zawarte jako *Supplementary data* do publikacji **H1**⁴¹).

40 Obecny stan rozwoju modelowania molekularnego i mocy obliczeniowej komputerów pozwoliłby na przeprowadzenie badań dla bardziej rozbudowanych modeli.

41 Dostępne do pobrania ze strony <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.03.010>

Cel 4 (publikacja H7):**Ustalenie, czy karbaryl i karbofuran (substancje aktywne wielu insektycydów) mogą ulegać rodnikowej degradacji**

Materia organiczna obecna w glebie, której ważną frakcję stanowią kwasy huminowe, odgrywa istotną rolę w wiązaniu ksenobiotyków [Bollag i wsp. 1992; Spark i Swift 2002]. Karbaminiany, w tym właśnie badane przeze mnie karbaryl i karbofuran (Rysunek 20), są substancjami aktywnymi wielu insektycydów szeroko stosowanych do ochrony upraw rolnych [Fang i wsp. 1998; Rajagopal i Sethunathan 1984]. Dodatkowo karbaminiany są grupą substancji powszechnie wykorzystywaną w przemysłowej produkcji farmaceutyków i polimerów [Chaturvedi 2013; Finkin-Groner i wsp. 2015; Heyn i wsp. 2014; Niphakis i wsp. 2013; Winkler i Meier, 2014]. Nie może zatem dziwić fakt, że oddziaływanie karbaminianów z materią organiczną gleby i możliwe ścieżki ich degradacji w środowisku naturalnym jawią się jako istotny problem naukowy.



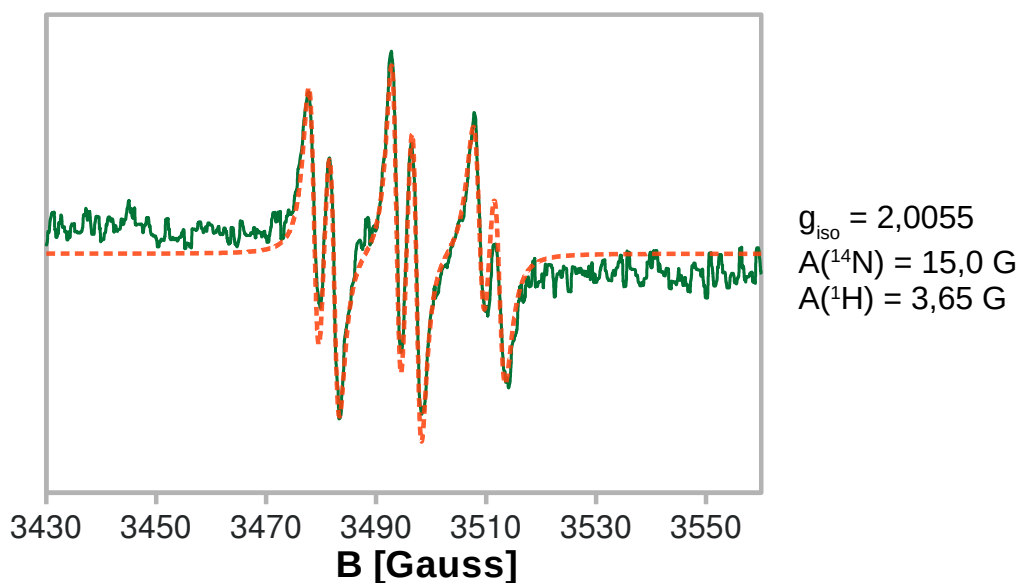
Rysunek 20. Struktury badanych karbaminianów, użytych pułapek spinowych PBN i DMPO i trwałych rodników DPPH i galwinoksyli. Dla rodników pokazano również kontury pojedynczo obsadzonych orbitali (SOMO).

Jak zostało opisane w artykule [H7](#), w wyniku działania karbaminianów na kwasy huminowe dochodzi do ponad trzykrotnego obniżenia stężenia *natywnych rodników*, których strukturę analizowałem szczegółowo w publikacji [H1](#). Przykładowo, ilościowe pomiary EPR pokazały, że stężenie spinów dla wyjściowego kwasu huminowego wynosiło $4,4 \times 10^{17}$ spin/g i ulegało obniżeniu do $1,2 \times 10^{17}$ spin/g na skutek działania karbarylu. Takie obniżenie zawartości natywnych rodników demonstrowało ich reaktywność względem badanych karbaminianów. W wyniku reakcji między karbaminianami a *natywnymi rodnikami* kwasów huminowych powinien powstawać rodnik odpowiedniego karbaminianu, który mógłby następnie ulegać dalszym reakcjom. Celem wykrycia i identyfikacji struktury takiego rodnika przeprowadzone były pomiary EPR dla układów,

w których karbaminiany poddawane były działaniu nadtlenu wodoru lub układu Fentona generującego rodniki hydroksylowe $\bullet\text{OH}$. Podkreślić należy, że reakcja karbaminianów z rodnikami $\bullet\text{OH}$ jest również istotna z punktu widzenia degradacji tych związków w środowisku naturalnym, ze względu na powszechne powstawanie w nim rodników hydroksylowych [Gligorovski i wsp. 2015].

Ponieważ rodnikowe pochodne karbaminianów nie zostały wykryte w bezpośrednich pomiarach EPR, zastosowana została technika pułapkowania spinowego, w której do wykrycia potencjalnie nietrwałych rodników stosuje się diamagnetyczny związek (pułapkę spinową) zdolny do przyłączenia nietrwałego rodnika w reakcji addycji do wiązania podwójnego. W wyniku powstaje względnie trwały rodnik, tzw. addukt spinowy. Istotną cechą pułapek spinowych jest zależność izotropowych stałych oddziaływania nadształnego otrzymanych z nich rodnikowych adduktów od struktury rodnika przyłączonego do pułapki.

Wykorzystane zostały dwie pułapki spinowe, tj. PBN oraz DMPO (Rysunek 20). W eksperymentach z PBN został wykryty addukt spinowy, którego widmo przedstawia Rysunek 21, zidentyfikowany jako addukt PBN z rodnikiem pochodzącym od karbaminianu. Parametry EPR wyznaczone poprzez symulację widma wykazały, że rodnik, który został spuławpkowany, był rodnikiem centrowęglowym pozbawionym ładunku.

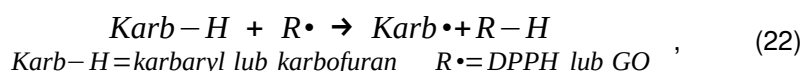


Rysunek 21. Widmo EPR adduktu spinowego PBN z rodnikiem wygenerowanym z karbofuranu.

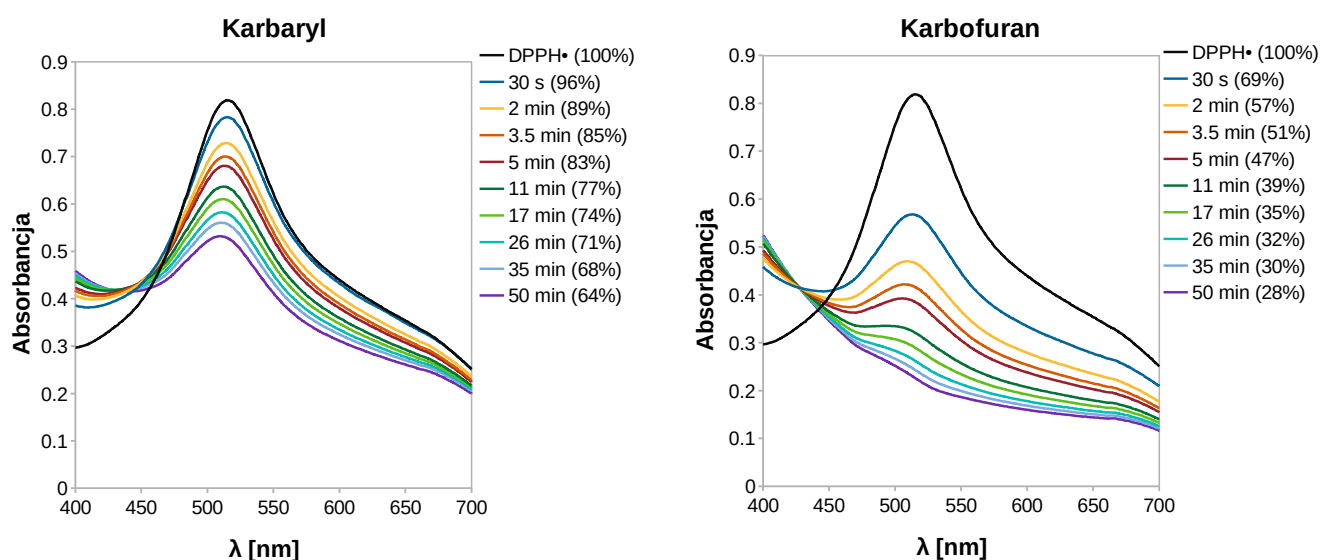
Puławpkowanie spinowe potwierdziło możliwość tworzenia się nietrwałych rodników z karbaminianów, jednak rodniki hydroksylowe użyte w tych eksperymentach są nieporównywalnie bardziej aktywne niż *natywne rodniki* kwasów huminowych. Zatem zdolność karbarylu i karbofuranu do wchodzenia w reakcje rodnikowe została sprawdzona względem trwałych rodników DPPH i galwinoksylu (GO) (Rysunek 20). DPPH jest powszechnie stosowany jako standard w badaniu zdolności różnych substancji do wchodzenia w reakcje rodnikowe, np. przy oznaczaniu zdolności antyutleniającej (ściślej antyrodnikowej). Galwinoksyl natomiast został przez nas uznany za strukturalnie zbliżony do *natywnych rodników* kwasów huminowych ze względu na

tlenowe centrum rodnikowe, znaczną delokalizację niesparowanego elektronu oraz grupy *tert*-butylowe otaczające atomy tlenu stanowiące centrum rodnikowe, co może imitować efekt makromolekularnej matrycy kwasu huminowego jako zawady sterycznej dla substancji, które mogłyby reagować z *rodnikami natywnymi*.

Poprzez zastosowanie spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis monitorowałem spadek stężenia stabilnych rodników DPPH i GO w mieszaninie reakcyjnej zawierającej również karbaminiany poprzez pomiar intensywności charakterystycznych pasm absorpcji przy 516 nm dla DPPH i 429 nm dla GO (Rysunek 22). W ten sposób potwierdziłem zdolność badanych karbaminianów do wchodzenia w reakcje z trwałymi rodnikami⁴²:

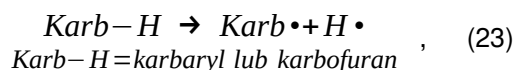


oraz wykazałem, że szybkość reakcji z trwałymi rodnikami jest wyższa dla karbofuranu. Celem lepszej oceny różnic w szybkości badanych reakcji dla dwóch karbaminianów wyznaczyłem stałe szybkości dla reakcji danej Równaniem 22, dobierając warunki eksperymentów tak, aby kinetyka reakcji był pseudopierwszego rzędu⁴³. Wyznaczone stałe pokazały, że karbaryl reaguje z DPPH i GO wolniej od karbofuranu oraz że szybkość reakcji jest wyższa, jeśli rodnikowym reagentem jest DPPH.



Rysunek 22. Względny spadek stężenia trwałego rodnika DPPH pod wpływem badanych karbaminianów.

Dzięki przeprowadzeniu obliczeń teoretycznych (program ORCA 3.0.3) entalpii dysocjacji wiązania (BDE^{44}) dla reakcji:

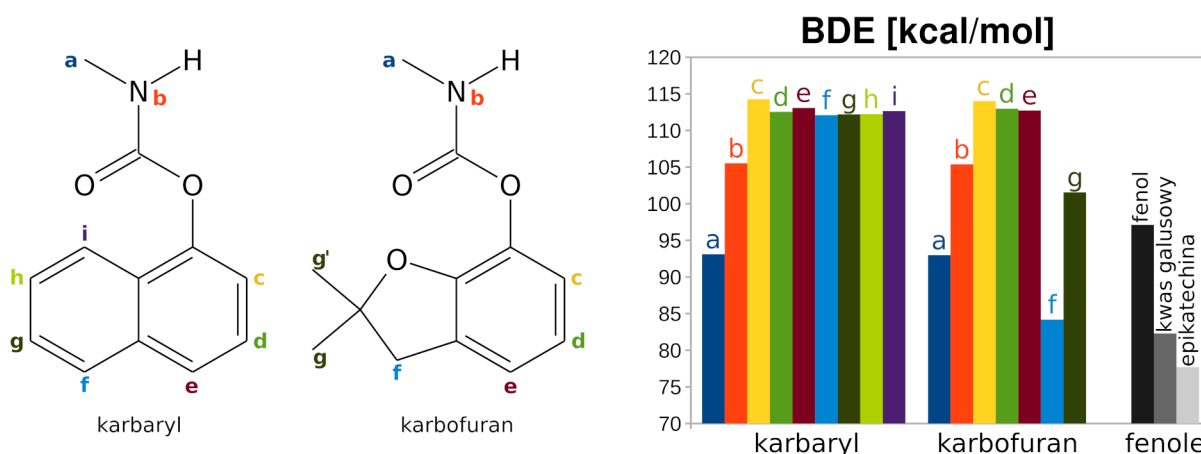


⁴² Oprócz zapisanej tutaj reakcji przeniesienia atomu wodoru rozpatrywany był również mechanizm przeniesienia elektronu (ang. *one-electron transfer*), jednak obliczenia DFT i *ab initio* wykazały, że jest on termodynamicznie niekorzystny.

⁴³ Ang. *pseudo-first-order kinetics*.

⁴⁴ Ang. *bond dissociation enthalpy* lub *bond dissociation energy*.

przy użyciu metod DFT (BP86, B3LYP, TPSSh, B2PLYP) oraz *ab initio* (OO-SCS-MP2) z bazą funkcyjną def2-TZVP wykazałem, które atomy wodoru cząsteczek karbaminianów cechują się najwyższą aktywnością w reakcji danej Równaniem 23. Dla karbarylu najniższa wartość BDE została przewidziana dla dysocjacji wiązania między wodorem i węglem „a” (zgodnie z oznaczeniem atomów na Rysunku 23), dla karbofuryli między wodorem i węglem „f”. Teoretycznie wyznaczone przeze mnie BDE zostały porównane z wartościami dla trzech związków, które znane są z łatwego ulegania reakcji przeniesienia atomu wodoru na cząsteczkę rodnika, tj. fenolu, kwasu galusowego oraz epikatechiny [Leopoldini i wsp. 2004]. Najniższe BDE przewidziane dla karbarylu było niższe niż dla fenolu. Ten parametr dla karbofuranu był natomiast jedynie nieznacznie wyższy niż dla kwasu galusowego.



Rysunek 23. Entalpia dysocjacji wiązania (BDE) z obliczeń B3LYP/def2-TZVP, wartość dla fenolu, kwasu galusowego oraz epikatechiny pochodzi z [Leopoldini i wsp. 2004].

Przy użyciu metod modelowania molekularnego (BP86, B3LYP, TPSSh, B2PLYP oraz OO-SCS-MP2) zbadałem również zmianę entalpii swobodnej (ΔG^{296}) dla reakcji z Równania 22 z $R\cdot$ = DPPH, GO lub $\cdot\text{OH}$ oraz dla potencjalnie możliwej konkurencyjnej reakcji przeniesienia elektronu. Obliczenia, na przykładzie OO-SCS-MP2/def2-TZVP, dla reakcji przeniesienia elektronu między karbofuranem i $\cdot\text{OH}$, GO oraz DPPH pokazały, że ΔG^{296} wynosi odpowiednio 139,0, 94,5, i 93,1 kcal/mol. Natomiast ΔG^{296} obliczone przy użyciu tej samej metody i tej samej bazy funkcyjnej dla procesu przeniesienia atomu wodoru z karbofuranu na $\cdot\text{OH}$, GO i DPPH wynosiły odpowiednio -32,2, 16,9 i 14,9 kcal/mol pokazując, że mechanizm przeniesienia atomu wodoru jest zdecydowanie korzystniejszy termodynamicznie. Chociaż dla rodników GO i DPPH uzyskane wartości ΔG^{296} są dodatnie, wskazując na proces niesamorzutny, to jednak obserwowany eksperymentalnie przebieg reakcji karbaminianów z DPPH i GO udowadnia, że reakcja ta może zachodzić pobierając ciepło z otoczenia.

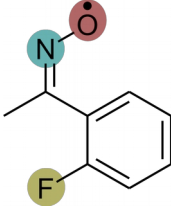
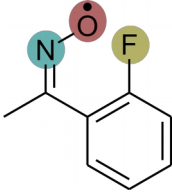
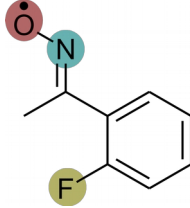
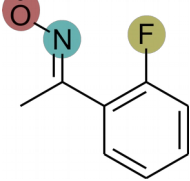
Ważnym aspektem badań nad rodnikowymi reakcjami karbaminianów – oprócz wykazania, że mogą one ulegać degradacji poprzez reakcje z rodnikami obecnymi w środowisku – jest możliwość potencjalnego wykorzystania wyników tych badań w procesach remediacji gleb skażonych karbaminianami. Obecnie do tego celu stosuje się zaawansowane procesy utleniania⁴⁵, w których wytwarza się w środowisku glebowym bardzo

wysokie stężenia rodników $\bullet\text{OH}$. Procesy te cechują się wysoką skutecznością, jednak ich selektywność jest niezwykle niska, przez co są one dewastujące dla glebowego ekosystemu [Cheng i wsp. 2016]. Streszczone tutaj wyniki badań opisanych w publikacji [H7](#) świadczą, że karbaminiany mogą zostać usunięte ze środowiska glebowego poprzez zastosowanie mniej reaktywnych rodników, co może pozwolić na opracowanie alternatyw dla obecnie stosowanych zaawansowanych procesów utleniania.

Cel 5 (publikacja H6):

Teoretyczna interpretacja widm EPR rodnika iminoksyłowego otrzymanego z oksymu o-fluoroacetofenonu

Ze względu na obecność podwójnego wiązania $\text{C}=\text{N}$ w cząsteczce rodników iminoksyłowych możliwe jest występowanie dwóch izomerów geometrycznych *E* i *Z*. W przypadku rodnika otrzymanego poprzez utlenienie oksymu o-fluoroacetofenonu sytuacja jest dodatkowo skomplikowana przez rotację pierścienia o-fluorofenyłowego. Prowadzi ona do dwóch rotamerów, tutaj oznaczonych jako *anti* i *syn*, dla każdego izomeru geometrycznego (Rysunek 24). Różnorodność możliwych struktur sprawiła, że dyskusja nad przypisaniem obserwowanego widma EPR jednej z nich trwała przez blisko 30 lat [Alberti i wsp. 1980; Gilbert i Norman 1966 i 1968; Lucarini i wsp. 1994; Norman i Gilbert 1967].

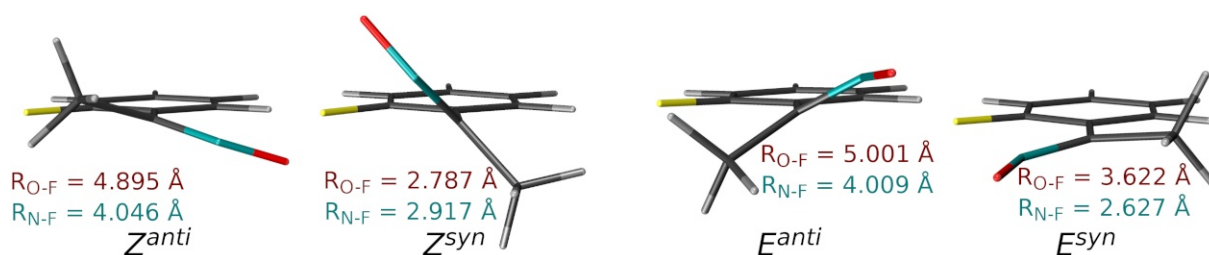
				
	<i>Z^{anti}</i>	<i>Z^{syn}</i>	<i>E^{anti}</i>	<i>E^{syn}</i>
próżnia	A_{N} 31,94 G A_{CH_3} -2,91 G A_{F} 0,50 G	A_{N} 29,86 G A_{CH_3} -2,27 G A_{F} 9,61 G	A_{N} 30,37 G A_{CH_3} -3,08 G A_{F} 1,50 G	A_{N} 34,38 G A_{CH_3} -3,34 G A_{F} 20,60 G
toluen	A_{N} 31,63 G A_{CH_3} -2,73 G A_{F} 1,06 G	A_{N} 30,07 G A_{CH_3} -2,20 G A_{F} 9,42 G	A_{N} 30,49 G A_{CH_3} -2,95 G A_{F} 1,17 G	A_{N} 34,10 G A_{CH_3} -3,27 G A_{F} 20,66 G
DMSO	A_{N} 31,32 G A_{CH_3} -2,47 G A_{F} 1,91 G	A_{N} 30,40 G A_{CH_3} -2,11 G A_{F} 9,38 G	A_{N} 30,50 G A_{CH_3} -2,77 G A_{F} 1,38 G	A_{N} 33,66 G A_{CH_3} -3,15 G A_{F} 20,96 G

Rysunek 24. Izomery *E* i *Z* oraz rotamery *anti* i *syn* możliwe dla rodnika iminoksyłowego otrzymanego z oksymu o-fluoroacetofenonu wraz z obliczonymi dla nich (QCISD/EPR-II) izotropowymi stałymi oddziaływania nadsubtelnego. Obliczenia prowadzono dla próżni i pięciu rozpuszczalników, tj. toluenu, dichlorometanu, acetonitrylu, DMF i DMSO, jednak dla zachowania przejrzystości część danych została tutaj pominięta.

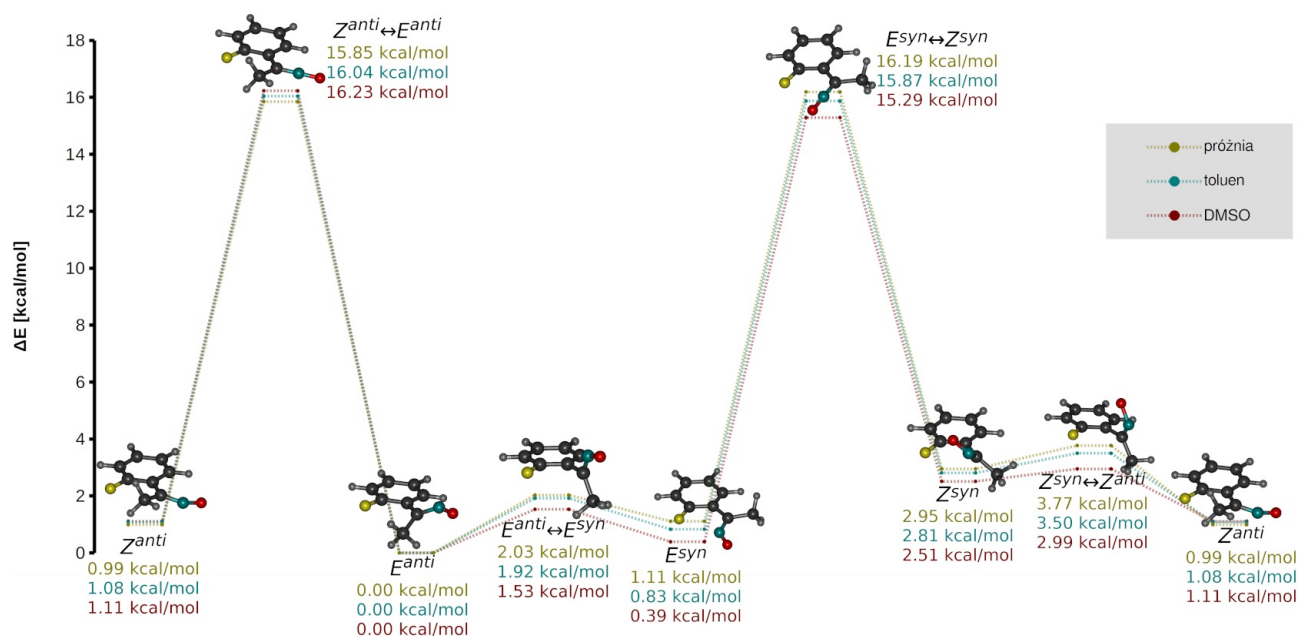
Z analizy obserwowanego izotropowego oddziaływania nadsubtelnego (w benzenie: $A_N = 31,95$ G, $A_F = 6,60$ G i $A_{CH_3} = 1,5$ G) wyciągnięto wniosek, że obserwowane widmo EPR odpowiada strukturze geometrycznej Z^{syn} , gdyż ta struktura dzięki bliskości atomu fluoru i centrum rodnikowego N-O• powinna umożliwić oddziaływanie nadsubtelne z jądrem ^{19}F . Obserwowany eksperymentalnie wzrost stałej A_F wraz z polarnością rozpuszczalnika, od 6,60 G w benzenie do 10,60 G w DMSO, tłumaczono coraz mniejszym wychyleniem centrum rodnikowego N-O• ponad płaszczyznę pierścienia o-fluorofenyłowego w strukturze Z^{syn} , która ze względu na efekt steryczny nie mogła być całkiem płaska. [Alberti i wsp. 1980; Gilbert i Norman 1966 i 1968; Lucarini i wsp. 1994; Norman i Gilbert 1967]

Wykorzystując postępowanie, jakie dokonał się w metodach modelowania molekularnego, zweryfikowałem powyżej przytoczone hipotezy poprzez procedurę „spektroskopii EPR wspomaganą obliczeniowo”. Wszystkie obliczenia, z wyjątkiem QCISD wykonanych w programie Gaussian 09, wykonałem w programie ORCA 3.0.3. Optymalizacja struktury molekularnej prowadzona była poprzez funkcjonal B3LYP i bazę funkcyjną TZVP. Do obliczeń izotropowych stałych oddziaływania nadsubtelnego zastosowałem metody DFT (BP86, TPSS, B3LYP, B2PLYP) oraz *ab initio* (OO-SCS-MP2 i QCISD) wraz ze specjalistycznymi bazami funkcyjnymi EPR-II i EPR-III. Do opisu rozpuszczalnika zastosowałem model ciągły – COSMO w programie ORCA i IEFPCM w programie Gaussian. Wybór modelu ciągłego był podyktowany faktem, że rozpatrywane rozpuszczalniki (toluen, dichlorometan, acetonitryl, DMF i DMSO) były aprotyczne (brak oddziaływania wodorowego z imino-ksyllem), co jest sytuacją, w której model ciągły sprawdza się bardzo dobrze [Mennucci i Cammi 2007; Witwicki i Jezierska 2010]. Obie bazy funkcyjne wykorzystane do obliczeń izotropowego oddziaływania nadsubtelnego prowadziły do bardzo podobnych wyników; dokładność metod użytych do obliczenia A_N , A_F i A_{CH_3} była przeze mnie szczegółowo analizowana w publikacji [H6](#); poniższa dyskusja będzie odwoływać się do danych uzyskanych z obliczeń metodą QCISD.

Już wyniki optymalizacji struktur molekularnych czterech izomerów pokazały, że założenia czynione przez autorów poprzednich prac przy interpretacji widm EPR bez wsparcia modelowania molekularnego były częściowo błędne. Dzięki przeprowadzonym obliczeniom wykazałem, że ze względu na bardzo duże wychylenie azotowo-tlenowego centrum rodnikowego ponad płaszczyznę pierścienia o-fluorofenyłowego najmniejsza odległość między fluorem a tym centrum została przewidziana dla struktury E^{syn} , nie Z^{syn} (Rysunek 25). Ponadto obliczenia teoretyczne nie przewidywały sugerowanej poprzednio dla Z^{syn} istotnej zmiany tego wychylenia wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, a wykonana przeze mnie analiza hiperpowierzchni energii potencjalnej, podsumowana na Rysunku 26, wskazała Z^{syn} jako izomer najmniej korzystny energetycznie. Ta sytuacja nie zmieniała się z polarnością rozpuszczalnika.



Rysunek 25. Odległość centrum rodnikowego N-O• od atomu fluoru (kolor żółty).



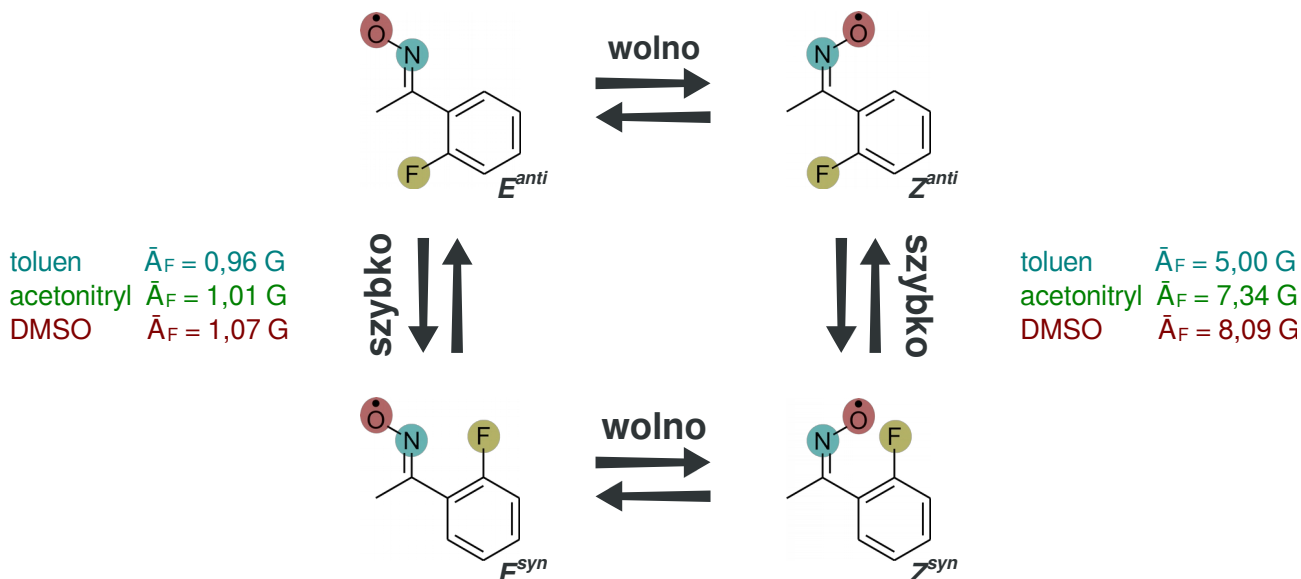
Rysunek 26. Względna stabilność czterech izomerów oraz stanów przejściowych zgodnie z obliczeniami QCISD/TZVP (użyta poprawka ZPE pochodziła z obliczeń B3LYP/TZVP).

Obliczenia izotropowych stałych oddziaływania nadsubtelnego wykazały, że A_N i A_{CH_3} różnią się nieznacznie między izomerami i tylko stała A_F mogła zostać użyta jako kryterium strukturalne. Z danych na Rysunku 24 wynika, że jedynie A_F przewidziana teoretycznie dla struktury Z^{syn} odpowiada eksperymentalnej, jednak wykonane przeze mnie obliczenia nie odwzorowywały wzrostu A_F wraz z rosnącą polarnością rozpuszczalnika, co w połączeniu z wysoką ΔE dla izomeru Z^{syn} , skłoniło mnie do odrzucenia hipotezy, że pojedyncza struktura molekularna może wyjaśnić widmo EPR rodnika iminoksyłowego powstającego z oksymu o-fluoroacetofenonu.

Z Rysunku 26 wynika, że wzrastająca polarność rozpuszczalnika obniża różnicę energetyczną między parami rotamerów (maleje ΔE dla rotamerów *syn*). Przyjęcie założenia, że interkonwersja między rotamerami *syn* i *anti* jest szybka, oznaczałoby, że obserwowane w eksperymencie izotropowe stałe oddziaływania nadsubtelnego byłyby średnimi ważonymi dla dwóch rotamerów:

$$\bar{A} = x_{anti} A_{anti} + x_{syn} A_{syn} \quad , \quad (24)$$

gdzie x oznacza ułamki molowe, które można uzyskać z rozkładu Boltzmann'a. Stałe $\bar{A}_F$ obliczone z założeniem szybkiej interkonwersji *anti-syn* dla izomeru **E**, który jest energetycznie preferowany, pozwoliły nie tylko na odwzorowanie w obliczeniach wartości izotropowej stałej oddziaływania z ^{19}F , ale również wzrostu jej wartości z polarnością rozpuszczalnika (Rysunek 27). Tym samym wykazałem, że za obserwowane widmo EPR rodnika iminoksyłowego otrzymanego przez utlenienie oksymu o-fluoroacetofenonu odpowiada izomer geometryczny **E**, dla którego zachodzi szybki dynamiczny proces interkonwersji między rotamerami.



Rysunek 27. Izotropowe stałe oddziaływania nadsubtelnego z jądrem ^{19}F obliczone przy założeniu szybkiej rotacji pierścienia o-fluorofenylowego. Podane wartości pochodzą z obliczeń A_F przy użyciu metody QCISD/EPR-II oraz ułamków molowych z analizy energetycznej QCISD/TZVP.

Należy podkreślić, że wpływ rozpuszczalnika na parametry EPR rodników organicznych był szeroko badany metodami modelowania molekularnego (np. Ciofini i wsp. 2004; Janbazi i wsp. 2018; Mattar 2004; Pavone i wsp. 2010; Witwicki i wsp. 2009b; Witwicki i Jezierska 2010), które pozwoliły wykazać, że oddziaływanie rodnika z rozpuszczalnikiem indukuje zmiany w gęstości spinowej rodnika, co przekłada się na zmiany w parametrach EPR. Dzięki zaprezentowanej tutaj teoretycznej analizie izotropowego oddziaływania nadsubtelnego dla rodnika iminoksylowego udało mi się wykazać, że zmiany parametrów EPR wywoływane oddziaływaniem z rozpuszczalnikiem mogą mieć również swoje źródło w zmianach względnej stabilności różnych form rodnika, nie tylko w zmianie delokalizacji niesparowanego elektronu.

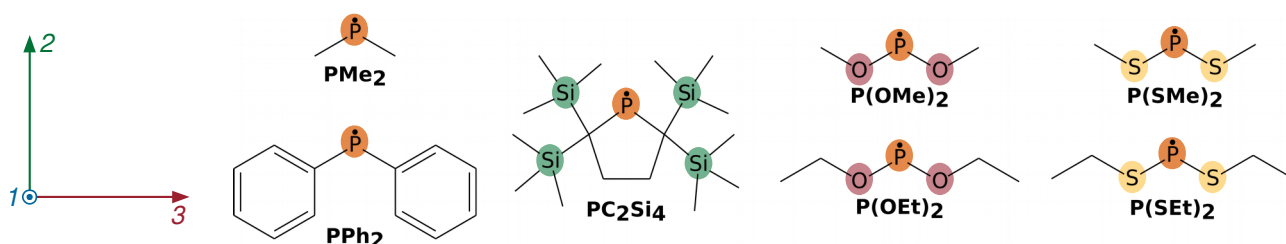
Cel 6 (publikacja H5 i H8):

Analiza teoretyczna struktury molekularnej i elektronowej rodników fosforylowych, skorelowanie g i A ze strukturą tych rodników

Do najczęściej badanych rodników zaliczyć należy te, w których niesparowany elektron znajduje się na atomach pierwiastków drugiego okresu (C, N, O), natomiast zdecydowanie mniejsza uwaga poświęcana jest rodnikom, których centrum spinowe stanowią atomy cięższe, np. P, As, Ge, Sn, S lub Te. Wprowadzanie cięższych atomów do centrum rodnikowego jest korzystne z punktu widzenia chemii materiałów. Cięższe atomy wnoszą do struktury elektronowej rodnika orbitale atomowe przestrzennie bardziej rozległe (np. 3p, 3d, 4p), co może zapewnić lepsze przenoszenie oddziaływań magnetycznych w sieci krystalicznej oraz lepszy przepływ

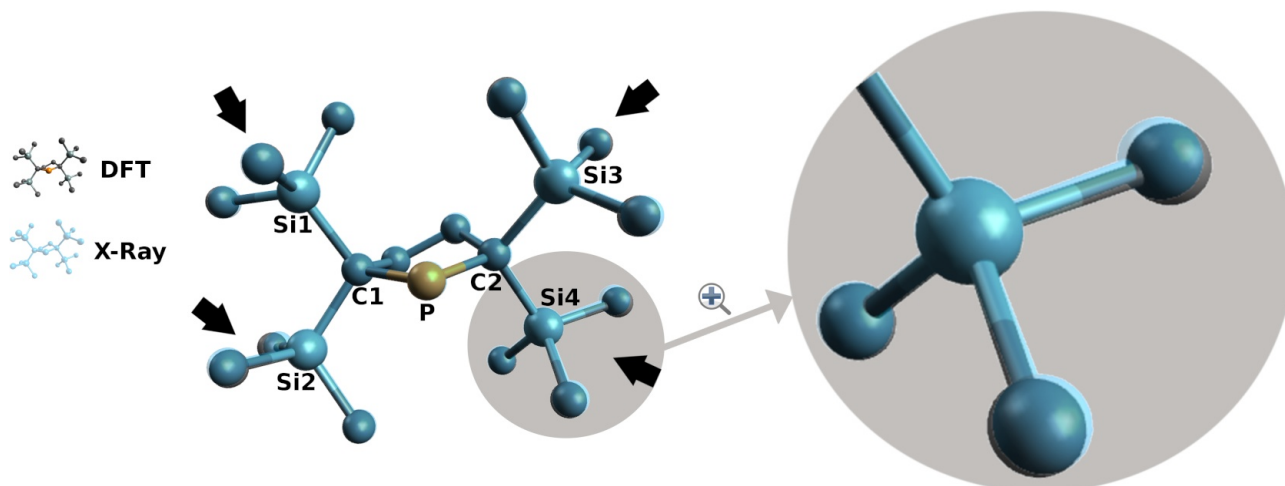
ładunku między sąsiednimi rodnikami, poprawiając tym samym właściwości magnetyczne i elektryczne układu [Hicks 2010; Winter i wsp. 2015]. Ponadto w rodnikach zawierających cięższe atomy właściwości magnetyczne są w znacznie większym stopniu zależne od efektów relatywistycznych, zwłaszcza od sprzężenia spinowo-orbitalnego, niż ma to miejsce w przypadku rodników z atomami lekkimi stanowiącymi centrum spinowe. Konieczność uwzględniania tych złożonych efektów stanowi wyzwanie w badaniach teoretycznych, co spotkało się z uznaniem i wyróżnieniem publikacji [H8](#) poświęconej rodnikom fosforylowym jako okładki w czasopiśmie *International Journal of Quantum Chemistry*.

Do badań teoretycznych wybrałem rodniki fosforylowe o zróżnicowanej strukturze (Rysunek 28). Optymalizacja struktury molekularnej prowadzona była przy użyciu funkcjonału BP86 z bazą funkcyjną def2-TZVP. Obliczenia tensora $\mathbf{g}$ wykonałem przy użyciu jednokomponentowej metody DFT (funkcjonały BP86, B3LYP, PBE0) z operatorem sprzężenia spinowo-orbitalnego w ramach przybliżenia pola średniego (SOMF) oraz wielorefencyjnego oddziaływania konfiguracji (MRCI) w wariacie SORCI z wykorzystaniem metodologii sumy po stanach (SOS) z maksymalną przestrzenią aktywną 11 elektronów w 10 orbitalach. Do obliczeń tensora $\mathbf{g}$ użyłem bazy def2-TZVP. Obliczenia tensora $\mathbf{A}$ przeprowadziłem funkcjonałami BP86, TPSS, B3LYP, TPSSh, TPSS0, M06, M06-2x, B2PLYP i mPW2PLYP oraz metodami *ab initio* OO-SCS-MP2 i CCSD w połączeniu z bazami funkcyjnymi IGLO-II i IGLO-III. Obliczenia te wykonałem w programie ORCA 3.0.0/3.0.2/3.0.3/4.0.1. Dodatkowo tensory $\mathbf{g}$ dla rodników fosforylowych zostały obliczone jednokomponentową metodą ze skalarnym hamiltonianem Pauliego (SP) do opisu sprzężenia spinowo-orbitalnego z bazą funkcyjną TZP w programie ADF 2013.01.



Rysunek 28. Struktury rodników fosforylowych badanych przeze mnie w projekcie habilitacyjnym. Pokazano również kierunki osi tensora $\mathbf{g}$. Oznaczenia rodników są zgodne z artykułem [H5](#) i [H8](#).

Uzyskaną z obliczeń strukturę molekularną rodnika $\mathbf{PC}_2\mathbf{Si}_4$ porównałem ze strukturą wyznaczoną przez Ishidę i wsp. [2010] z na podstawie badań rentgenograficznych. Rysunek 29 przedstawia strukturę wyznaczoną eksperymentalnie nałożoną na strukturę przewidzianą teoretycznie. Wysoka zgodność między tymi dwiema strukturami potwierdziła wysoką dokładność funkcjonału BP86 w optymalizacji struktury molekularnej. Należy zaznaczyć, że tego typu porównania, mimo braku uwzględnienia oddziaływania między sąsiednimi molekułami tworzącymi sieć krystaliczną, są powszechnie stosowane jako kryterium jakości struktury uzyskanej z obliczeń teoretycznych [Neese i wsp. 2007; Neese 2009; Torrent i wsp. 2002]. W publikacji [H8](#) struktury molekularne rodników $\mathbf{PMe}_2$, $\mathbf{P(OMe)}_2$ i $\mathbf{P(SMe)}_2$ uzyskane z obliczeń metodą BP86/def2-TZVP porównałem dodatkowo z wynikami obliczeń *ab initio* MP2/def2-TZVP. Funkcjonał BP86 dał struktury molekularne jedynie marginalnie różne od metody MP2, co dodatkowo potwierdziło jego rzetelność w tych obliczeniach.



Rysunek 29. Porównanie, poprzez nałożenie na siebie, struktury obliczonej metodą BP86/def2-TZVP z wyznaczoną z badań rentgenograficznych Ishidę i wsp. [2010]. Czarne strzałki wskazują miejsca największej rozbieżności.

Dzięki wykonanym obliczeniom DFT udało mi się określić wpływ budowy molekularnej rodników fosforylowych na ich strukturę elektronową, w szczególności na dystrybucję gęstości spinowej. W porównaniu z najprostszym rodnikiem **PMe₂** rozbudowa podstawnika węglowego lub obecność wiązań między fosforem a innym heteroatomem wydatnie obniżała populację spinową (Löwdina z obliczeń B3LYP/def2-TZVP) na atomie fosforu, np. 0,860 dla **PMe₂**; 0,717 dla **PC₂Si₄**, 0,666 dla **PPh₂**, 0,787 dla **P(OMe)₂** i 0,682 dla **P(SMe)₂**. Ważnym faktem, który udało mi się ustalić na drodze teoretycznej, była istotna akumulacja gęstości spinowej na atomach tlenu i siarki w przypadku występowania wiązań P–O lub P–S w strukturze rodnika. Przykładowo sumaryczna populacja na atomach tlenu w rodniku **P(OMe)₂** wynosiła 0,186, natomiast na atomach siarki w rodniku **P(SMe)₂** wynosiła 0,286.

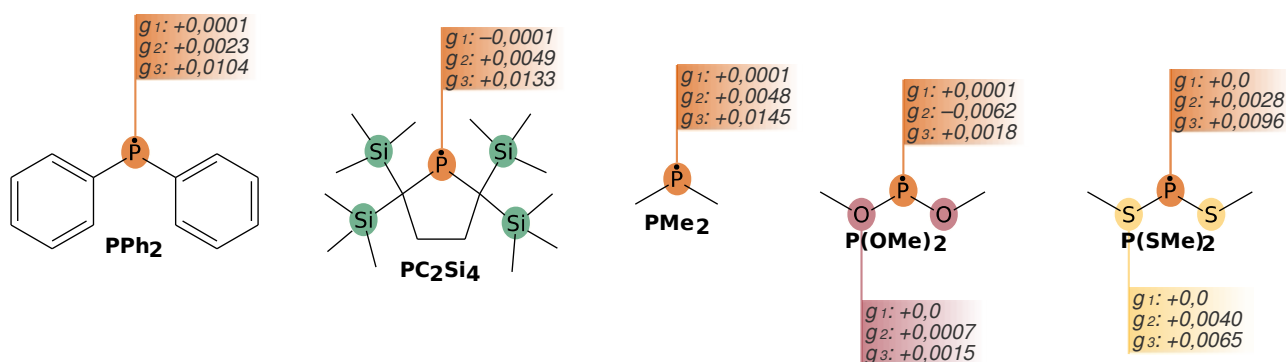
Różnice między tensorami **g** obliczonymi z użyciem trzech różnych funkcjonałów były minimalne, a składowa **g₁** były zawsze bliska **g_e**. W Tabeli 4 zostały przedstawione trzy udziały do tensora **g** wynikające z relatywistycznej zmiany masy (Δg^{RMC}), diamagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego (Δg^{DC}) i paramagnetycznego udziału sprzężenia spinowo-orbitalnego (Δg^{PSO}). Podobnie jak miało to miejsce dla rodników semichinonowych, dwa pierwsze wkłady są małe i mają przeciwne znaki, więc za odchylenie składowych **g₂** i **g₃** od **g_e** = 2,0023 odpowiada Δg^{PSO} . Zastosowane przybliżenie pola średniego (SOMF) oznacza występowanie członów jedno- i dwuelektronowych (kulombowskich, wymiennych i korelacyjnych)⁴⁶ [Neese 2005]. Wykazałem, że dla rodników fosforylowych wkład kulombowski jest drugim najistotniejszym. W przypadku **g₂** i **g₃** ma on zawsze przeciwny znak do dominującego wkładu jednoelektronowego i zmniejsza go o około 10-15%. Przyczynek wymienny pomniejszał wkład jednoelektronowy o dalsze 5-10%, natomiast wkład korelacyjny okazał się zaniedbywalny.

⁴⁶ Analogia z przybliżeniem pola średniego w metodzie Hartree-Focka.

Table 4. Przyczynki, zgodnie z Równaniem 13, do składowych tensora $\mathbf{g}$ dla trzech reprezentatywnych rodników fosforylowych. Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SOMF-B3LYP/def2-TZVP.

	PMe_2			P(OMe)_2			P(SMe)_2		
	g_1	g_2	g_3	g_1	g_2	g_3	g_1	g_2	g_3
g_i	2,00230	2,00716	2,01690	2,00221	-1,99743	2,00688	2,00115	2,01297	2,02520
Δg^{RMC}	-0,00017	-0,00017	-0,00017	-0,00022	-0,00022	-0,00022	-0,00020	-0,00020	-0,00020
Δg_i^{DC}	0,00009	0,00018	0,00019	0,00012	0,00020	0,00022	0,00017	0,00025	0,00025
Δg_i^{PSO}	0,00005	0,00483	0,01455	-0,00001	-0,00488	0,00455	-0,00114	0,01061	0,02283
1-elektronowe	0,00003	0,00613	0,01829	-0,00009	-0,00587	0,00637	-0,00153	0,01300	0,02825
kulombowskie	0,00003	-0,00091	-0,00260	0,00007	0,00073	-0,00114	0,00029	-0,00165	-0,00374
wymienne	-0,00001	-0,00040	-0,00114	0,00001	0,00027	-0,00068	0,00009	-0,00075	-0,00169
korelacyjne	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00001
$\Delta g_i^{PSO}(1c)$	0,00005	0,00489	0,01456	-0,00001	-0,00483	0,00488	-0,00111	0,01069	0,02278
$\Delta g_i^{PSO} - \Delta g_i^{PSO}(1c)$	0,0	-0,00006	-0,00001	0,0	-0,00005	-0,00033	-0,00003	-0,00008	0,00005

Przedstawione w Tabeli 4, porównanie Δg_i^{PSO} i $\Delta g_i^{PSO}(1c)$, czyli Δg_i^{PSO} obliczonego z zaniedbaniem całek dwuelektronowych wielocentrowych, wskazuje, że przybliżenie to dla rodników fosforylowych prowadzi jedynie do nieznacznych błędów, co pozwoliło mi na otrzymanie udziałów poszczególnych atomów do składowych tensora $\mathbf{g}$ (Rysunku 30). Wykazałem dzięki temu, że rozbudowa podstawników węglowych przy atomie fosforu ma wpływ pośredni na składowe $\mathbf{g}$ – obniżeniu, w porównaniu do PMe_2 , ulegają przyczynki od atomu fosforu, podczas gdy atomy węgla nie wnoszą istotnych udziałów. Natomiast atomy tlenu i siarki generowały efekt zarówno pośredni (obniżenie przyczynków od fosforu), jak i bezpośredni – atomy te wносиły istotne przyczynki do składowych tensora $\mathbf{g}$. Należy zaznaczyć, że w obecności wiązań P–O przyczynki do g_2 pochodzące od atomu fosforu stawały się wyraźnie ujemne.

**Rysunek 30.** Najważniejsze wkłady poszczególnych atomów do składowych tensora $\mathbf{g}$ dla rodników fosforylowych. Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SOMF-B3LYP/def2-TZVP.

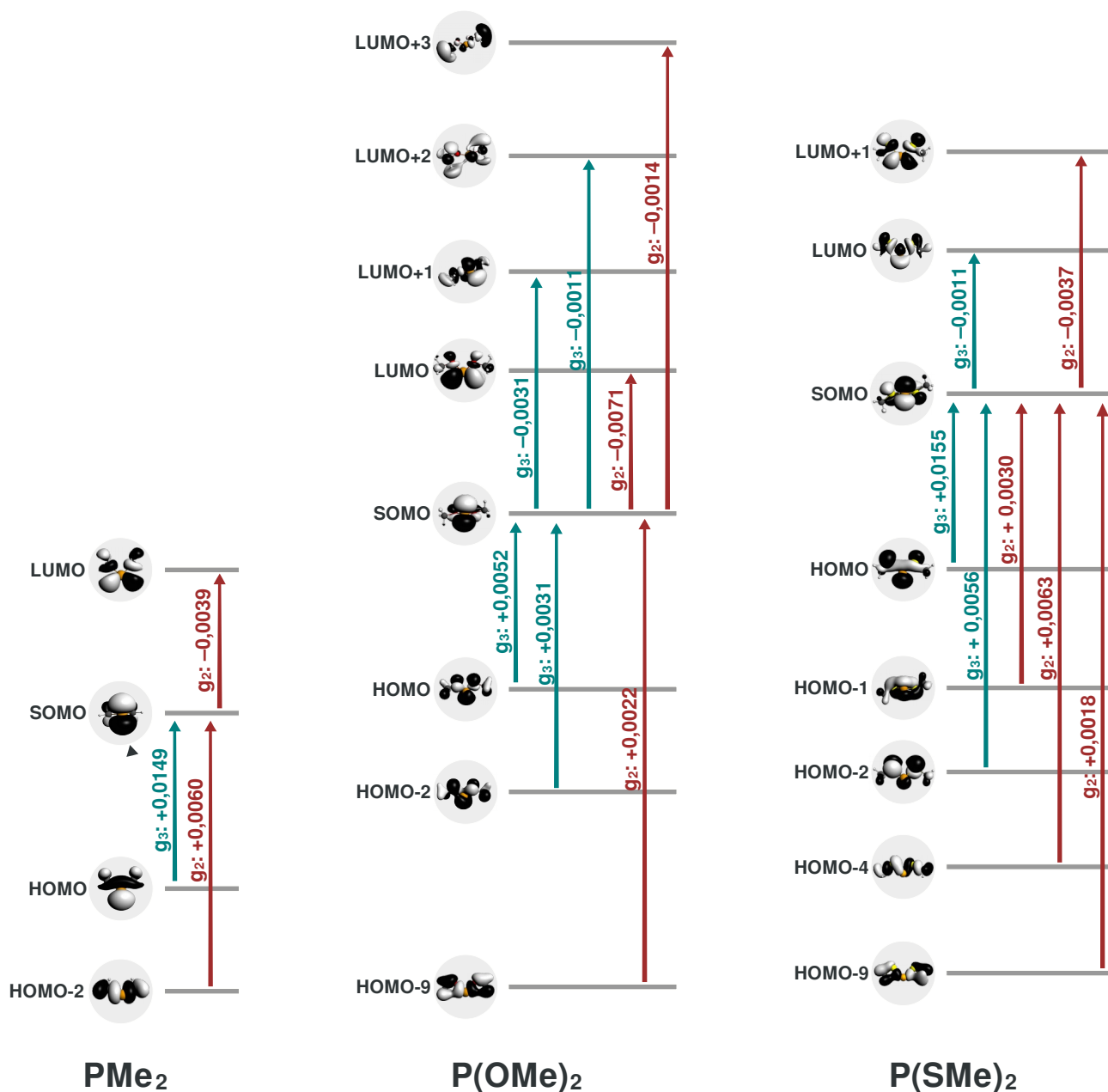
Dzięki wykonaniu obliczeń DFT jednokomponentową metodą opartą o formalizm skalarne hamiltonianu Pauliego (SP) oraz obliczeń *ab initio* MRCI ustaliłem udziały orbitalnych momentów magnetycznych pochodzących od poszczególnych stanów wzbudzonych. Podsumowanie analizy wyników odpowiednich obliczeń metodą SP-BP86/TZP dla **PMe₂**, **P(OMe)₂** i **P(SMe)₂** jest przedstawione na Rysunku 31. Zgodnie z tym schematem w kształtowaniu wartości składowych g_2 i g_3 istotną rolę odgrywają stany wzbudzone wynikające z przejścia elektronowego z orbitali podwójnie obsadzonych na orbital SOMO ($D \rightarrow S$). Te stany wzbudzone wnoszą, podobnie jak w przypadku rodników semichinonowych i ich kompleksów z Ca^{2+} , dodatnie przyczynki. Istotną obserwacją z wykonanych przeze mnie obliczeń było stwierdzenie, że stany wzbudzone powstałe w wyniku przejścia niesparowanego elektronu z orbitalu SOMO na orbitale nieobsadzone ($S \rightarrow L$) wnoszą znaczne ujemne przyczynki do składowych g_2 i g_3 . W przypadku rodników z wiązaniem P-O, czyli **P(OMe)₂** i **P(OEt)₂**, stany wzbudzone tego typu przeważają w składowej g_2 , której wartości stają się przez to wyraźnie niższe niż $g_e = 2,0023$. Dominująca rola stanów wzbudzonych $D \rightarrow S$ była kilkakrotnie dyskutowana w kontekście rodników organicznych [H2; Ciofini i wsp. 2004; Sinnecker i wsp. 2006; Mattar i Durelle 2010], jednak tak istotne znaczenie stanów wzbudzonych $S \rightarrow L$, jak w przypadku rodników fosforylowych nie było wcześniej obserwowane.

W przypadku obliczeń MRCI konieczne okazało się właściwe dobranie orbitali do przestrzeni aktywnej (Tabela 5 w artykule H5). Ważne jest, że obliczenia MRCI potwierdziły analizę udziałów stanów wzbudzonych uzyskaną z analizy na poziomie SP-BP86/TZP. Stany wzbudzone $D \rightarrow S$ wносиły istotne przyczynki dodatnie, np. dla rodnika **PMe₂** stan wzbudzony, który można opisać jako HOMO $\rightarrow$ SOMO (~86%), wносił wkład +0,0153 do składowej g_3 , a stan SOMO $\rightarrow$ LUMO+1 (~77%) wносił przyczynkę -0,00139 do tej samej składowej. Obliczenia MRCI również wykazały, że w przypadku składowej g_2 dla rodników z wiązaniem P-O przyczynki od stanów $S \rightarrow L$ dominują nad tymi od stanów $D \rightarrow S$. Przykładowo dla rodnika **P(OMe)₂** stan wzbudzony, który można opisać jako SOMO $\rightarrow$ LUMO (~70%), wносił znaczny ujemny wkład: -0,00543, natomiast HOMO-9 $\rightarrow$ SOMO (~84%) dodatni, jednak o wyraźnie mniejszej wadze: +0,00184.

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia tensora oddziaływania nadsubtelnego z jądrem ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, zawartość naturalna 100%) wykazały, że zastosowanie większej bazy funkcyjnej (IGLO-III) wyraźnie poprawia dokładność uzyskiwanych wyników. Odróżniało to przypadek rodników fosforylowych od rodników, w których niesparowany elektron znajduje się na atomach pierwiastków drugiego okresu układu okresowego, np. iminoksyli [H6; Jaszewski i wsp. 2004], nitroksyli [Improta i Barone 2004; Mattar i Sanford 2009; Pavone i wsp. 2007] i semichinonów [Asher i Kaupp 2007; Taguchi i wsp. 2009; Witwicki i wsp. 2009b], dla których specjalistyczne bazy typu DZ⁴⁷ dawały wyniki jedynie nieznacznie różne od baz typu TZ⁴⁸ należących do tej samej rodziny.

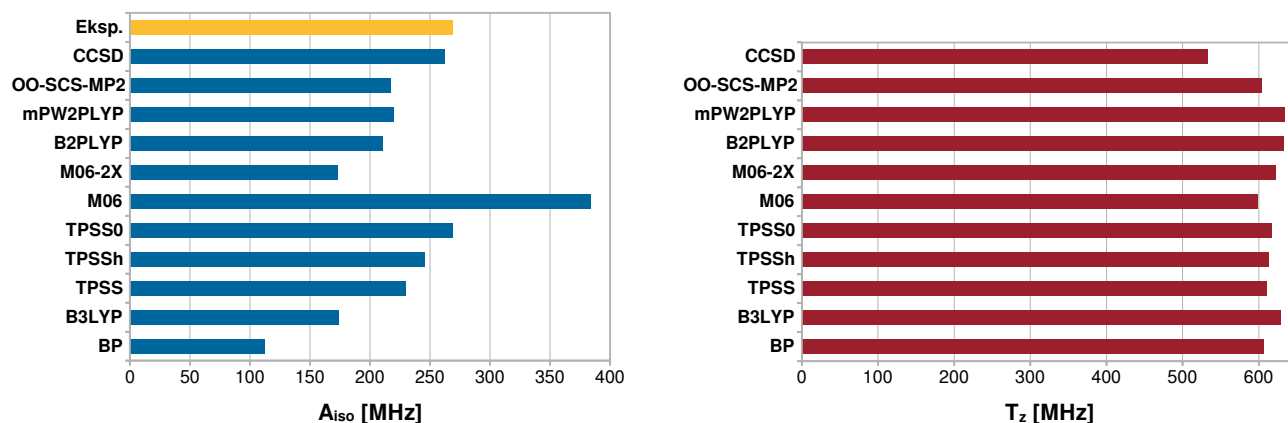
47 Od ang. *double zeta*

48 Od ang. *triple zeta*



Rysunek 31. Schematyczny diagram pokazujący udziały najważniejszych (co najmniej $\pm 0,001$) stanów wzbudzonych w składowych g_2 i g_3 dla rodniaka **PMe₂**, **P(OMe)₂** i **P(SMe)₂**. Przedstawione dane pochodzą z obliczeń SP-BP86/TZP.

Składowe tensora **A** dla rodniaków fosforylowych wykazywały bardzo wysoką wrażliwość na dobór funkcjonału korelacyjno-wymennego. Z dwóch przyczynników do składowych tensora **A** (Równanie 11) zależność od funkcjonału korelacyjno-wymennego była nieznaczna dla anizotropowego tensora **T**, natomiast bardzo silna dla izotropowej stałej A_{iso} . Przykładowe wartości obliczonych stałych A_{iso} i T_z ilustrujące tę zależność zostały przedstawione na Rysunku 32. Należy zaznaczyć, że udziały do tensora **A** wynikające ze sprzężenia spinowo-orbitalnego (Równanie 20) były obliczane teoretycznie, jednak okazały się nieznaczne, np. dla rodniaka **PMe₂** było to mniej niż 1% A_z .

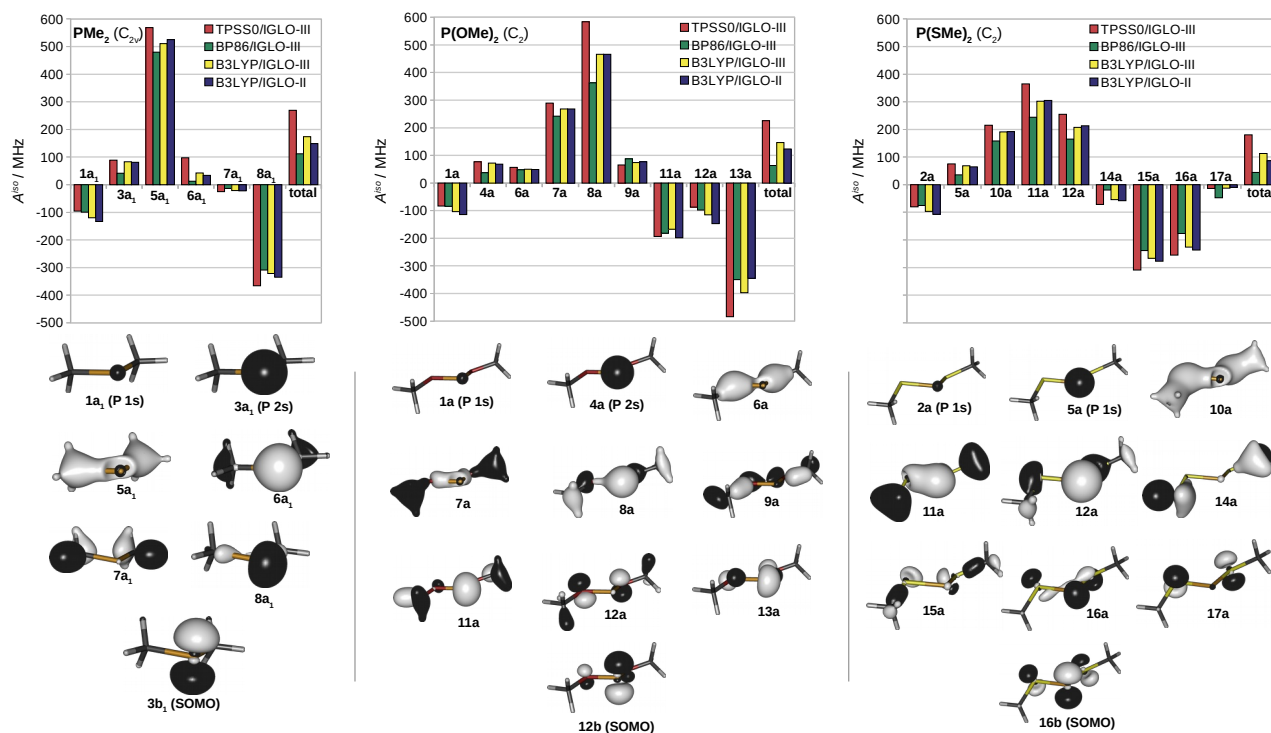


Rysunek 32. Wartość stałej A_{iso} oraz T_z obliczone dla rodniczka **PMe₂** z użyciem bazy IGLO-III. Wartość eksperymentalna podana za Roberts i Singh [1978].

Tendencje przedstawione na Rysunku 32 są reprezentatywne dla dokładności metod teoretycznych wykorzystanych przeze mnie do obliczenia tensora **A**, który okazał się wyzwaniem dla metod DFT. Przytoczyć tu należy zaskakująco niską dokładność popularnego funkcjonału B3LYP, który zwykle pozwala na teoretyczne modelowanie oddziaływania nadsubtelnego z wysoką precyzją [H6, Improta i Barone 2004; Kossmann i wsp. 2007; Kaupp i wsp. 2004, Neese 2017]. Spośród sprawdzonych przeze mnie funkcjonałów, meta-hybrydowe przybliżenie TPSS0 pozwalało na uzyskanie A_{iso} z dokładnością bliską metodzie CCSD i w świetle uzyskanych przeze mnie wyników, to ten funkcjonał powinien być stosowany do analizy gęstości spinowej i tensora **A** rodników fosforylowych na poziomie DFT. Należy wspomnieć tutaj jeszcze o dwóch kwestiach. Pierwsza – funkcjonały podwójnie hybrydowe i metoda OO-SCS-MP2 wykazywały zbliżoną dokładność obliczonych A_{iso} , jednak ustępowały metodzie TPSS0 i CCSD. Druga – oba testowane wysoce sparametryzowane „funkcjonały z Minnesoty⁴⁹” (M06 i M06-2X) zachowywały się niestabilnie; M06 znacznie przeszacowywał natomiast M06-2X znacznie niedoszacowywał A_{iso} .

Dla rodników fosforylowych, których SOMO jest orbitalem typu π (Rysunek 2), obserwowana A_{iso} wynika wyłącznie z polaryzacji spinowej orbitali molekularnych zawierających udział orbitali atomowych fosforu typu s. Dzięki wykonaniu rozkładu wartości A_{iso} na przyczynki pochodzące od poszczególnych orbitali molekularnych udało mi się nie tylko wykazać ścieżki polaryzacji spinowej, ale również ustalić przyczynę trudności napotykaną przez metody DFT w obliczeniach A_{iso} dla jądra ^{31}P . Dla rodników, których centrum spinowe zbudowane jest z atomów pierwiastków drugiego okresu układu okresowego, podstawowym problemem metod DFT w obliczeniach A_{iso} był niedokładny opis polaryzacji spinowej elektronów rdzenia [Improta i Barone 2004]. Jednak jak wynika z Rysunku 33 dla rodników fosforylowych efekty związane z polaryzacją spinową elektronów rdzenia (1s i 2s) są ważne, ale to poprawny opis polaryzacji spinowej orbitali walencyjnych jest kluczowy dla uzyskania poprawnych wyników z obliczeń teoretycznych A_{iso} .

49 Ang. *Minnesota Functionals*



Rysunek 33. Udziały orbitali molekularnych w A_{iso} dla rodników PMe_2 , P(OMe)_2 oraz P(SMe)_2 .

Wyniki badań opisanych w artykułach [H5](#) i [H8](#) były pierwszym kompleksowym teoretycznym opracowaniem na temat struktury elektronicznej i molekularnej rodników, których centrum spinowe składa się z atomów cięższych niż C, N lub O. Należy podkreślić, że analiza została wykonana w ścisłej korelacji z parametrami EPR, co w przyszłości umożliwi lepszą jakościową interpretację widm EPR rodników fosforylowych, a dzięki możliwym uogólnieniom, także innych rodników zawierających cięższe atomy.

Podsumowanie osiągnięcia naukowego

W swojej pracy habilitacyjnej zbadałem właściwości molekularne różnych układów rodnikowych z wykorzystaniem metod spektroskopowych, z wiodącą rolą spektroskopii EPR, oraz metod modelowania molekularnego (DFT i *ab initio*). Za najważniejsze osiągnięcia naukowe z cyklu habilitacyjnego uważam:

- Wdrożenie procedury „spektroskopii EPR wspomaganej obliczeniowo” do badań zróżnicowanych układów rodnikowych, w tym zaadaptowanie istniejących schematów obliczeniowych (DFT i *ab initio*) do analizy i ilościowej interpretacji parametrów widm EPR (artykuł H1–H6, H8);
- Opisanie zmian zachodzących w strukturze molekularnej i elektronowej rodników o-semichinonowych w wyniku ich oddziaływania z jonami Ca^{2+} (artykuł H2) i Hg^{2+} (artykuł H3 i H4) oraz skorelowanie tych zmian ze zmianami tensora g ; wyjaśnienie różnic w strukturze i tensorze g między kompleksami tych dwóch kationów;
- Identyfikację struktury i właściwości elektronowych centrów rodnikowych w naturalnych polifenolach: (A) rodników trwale obecnych w kwasach huminowych (artykuł H1) oraz (B) powstających w taninach w wyniku ich oddziaływania z jonami Hg^{2+} (artykuł H3 i H4);
- Udowodnienie, poprzez badania EPR, UV-Vis i modelowanie molekularne, że karbaminiany (substancje aktywne wielu insektycydów) mogą w środowisku naturalnym ulegać rodnikowej degradacji inicjowanej reakcją karbaminianów z trwałymi rodnikami, co może być w przyszłości wykorzystane w procesach remediacji gleb (artykuł H7);
- Wykazanie, że oddziaływanie rodnika z rozpuszczalnikiem może wpływać na parametry widm EPR nie tylko przez indukowanie zmian w gęstości spinowej, ale również poprzez zmiany względnej stabilności różnych form rodnika, które mogą występować w roztworze (artykuł H6);
- Opracowanie dokładnej analizy właściwości strukturalnych i elektronowych rodników fosforylowych ze szczególnym uwzględnieniem efektów generowanych przez obecność cięższego atomu oraz korelacja tych właściwości z obserwowanymi parametrami EPR (artykuł H5 i H8).

Podsumowanie pozostałych osiągnięć naukowych

W swojej pracy naukowej zajmowałem się również zagadnieniami niezwiązanymi z układami rodnikowymi. Do moich najważniejszych osiągnięć poza badaniami w ramach projektu habilitacyjnego należą:

- Analiza struktury molekularnej i elektronowej związków koordynacyjnych miedzi(II), z uwzględnieniem kompleksów z bioaktywnymi ligandami i związków dwurdzeniowych poprzez zastosowanie spektroskopii EPR oraz „spektroskopii EPR wspomaganą obliczeniowo” (z wykorzystaniem metod DFT i *ab initio*):
 - a. Maślewski P., Wyrzykowski D., **Witwicki M.**, Dołęga A., *Histaminol and its complexes with copper(II): studies in solid state and solution*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 12, 1399.
 - b. Kumar S., Sharma R. P., Venugopalan P., Gondil V. S., Chhibber S., Aree T., **Witwicki M.**, Ferretti V., *Hybrid inorganic-organic complexes : synthesis, spectroscopic characterization, single crystal X-ray structure determination and antimicrobial activities of three copper(II)-diethylenetriamine-p-nitrobenzoate complexes*, *Inorganica Chim. Acta*, **2018**, 469, 288.
 - c. Buvaylo E. A., Kokozay V. N., Makhankova V. G., Melnyk A. K., Korabik M., **Witwicki M.**, Skelton B. W., Vassilyeva O. Yu., *Synthesis, characterization, and magnetic properties of a series of copper(II) chloride complexes of pyridyliminebenzoic acids*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 14, 1603.
 - d. Tesmar A., **Witwicki M.**, Wyrzykowski D., Sikorski A., Jacewicz D., Drzeżdżon J., Chmurzyński L., *Structure and characterization of physicochemical and magnetic properties of new complex containing monobridged oxygen copper(II) dinuclear cation*, *Polyhedron*, **2017**, 127, 144.
 - e. Sharma R. P., Kumar S., Venugopalan P., Ferretti V., Tarushi A., Psomas G., **Witwicki M.**, *New copper(II) complexes of the anti-inflammatory drug mefenamic acid: a concerted study including synthesis, physicochemical characterization and their biological evaluation*, *RSC Advances*, **2016**, 6, 88546.
 - f. Kumar S., Sharma R. P., Venugopalan P., **Witwicki M.**, Ferretti V., *Synthesis, characterization, single crystal X-ray structure, EPR and theoretical studies of a new hybrid inorganic-organic compound $[Cu(Hdien)_2(H_2O)_2](pnb)_4 \cdot 4H_2O$ and its structural comparison with related $[Cu(en)_2(H_2O)_2](pnb)_2$* , *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1123, 124.
- Przeprowadzenie analizy teoretycznej (DFT i *ab initio*) oraz eksperymentalnej molekularnych mechanizmów przenoszenia oddziaływania wymiennego w wielordzeniowych kompleksach paramagnetycznych jonów metali d- i f-elektronowych:
 - a. Buvaylo E. A., Kokozay V. N., Makhankova V. G., Melnyk A. K., Korabik M., **Witwicki M.**, Skelton B. W., Vassilyeva O. Yu., *Synthesis, characterization, and magnetic properties of a series of copper(II) chloride complexes of pyridyliminebenzoic acids*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 14, 1603.
 - b. Tesmar A., **Witwicki M.**, Wyrzykowski D., Sikorski A., Jacewicz D., Drzeżdżon J., Chmurzyński L., *Structure and characterization of physicochemical and magnetic properties of new complex containing monobridged oxygen copper(II) dinuclear cation*, *Polyhedron*, **2017**, 127, 144.
 - c. Majee M. C., Abtab T., Mondal D., Maity M., Weselski M., **Witwicki M.**, Bieńko A., Antkowiak M., Kamieniarz G., Chaudhury M., *Synthesis and magneto-structural studies on a new family of carbonato bridged 3d–4f complexes featuring a $[Co_3^{II}Ln_3^{III}(CO_3)]$ ($Ln = La, Gd, Tb, Dy$ and Ho) core: slow magnetic relaxation displayed by the cobalt(II)–dysprosium(III) analogue*, *Dalton Transactions*, **2018**, 47, 3425.
 - d. Modak R., Sikdar Y., Bieńko A., **Witwicki M.**, Jerzykiewicz M., Goswami S., *Family of $Mn_4^{III}Ln_2^{III}$ ($Ln^{III} = Sm^{III}, Gd^{III}, Dy^{III}$) coordination clusters : experimental and theoretical investigations*, *Polyhedron*, **2016**, 119, 202.

- Wykazanie korelacji między strukturą i właściwościami agregacyjnymi surfaktantów N-tlenkowych poprzez zastosowanie spektroskopii EPR i modelowania molekularnego metodami DFT:

a. Lewińska A., **Witwicki M.**, Bazylińska U., Jezierski A., Wilk K. A., *Aggregation behavior of dicephalic di-N-oxide surfactants in aqueous solution: experimental and computational approaches*, *Colloids Surf. A*, **2014**, 442, 34.

b. Lewińska A., **Witwicki M.**, Frąckowiak R., Jezierski A., Wilk K. A., *Experimental and theoretical approach to aggregation behavior of new di-N-oxide surfactants in an aquatic environmental*, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 14324.

Dalsze plany badawcze

Jak zostało już wspomniane, jednym z powodów rosnącego zainteresowania rodnikami jest możliwość wykorzystania ich jako funkcyjnych materiałów. Jednak w przypadku rodników zawierających jedynie atomy pierwiastków drugiego okresu orbitale SOMO sąsiednich rodników nie ulegają efektywnemu nakładaniu w fazie stałej. W konsekwencji układy takie wykazują niską temperaturę Curie oraz tendencję do tworzenia kryształów o właściwościach izolatora Motta [Hicks 2010; Winter i wsp. 2015]. Ten problem można przezwyciężyć, wprowadzając do struktury molekularnej rodnika cięższe atomy, które wnoszą do struktury elektronowej orbitale atomowe przestrzennie bardziej rozległe (np. 3p, 3d, 4p), co pozwala na lepsze przenoszenie oddziaływań magnetycznych w sieci krystalicznej oraz na lepszy przepływ ładunku między sąsiednimi rodnikami, poprawiając tym samym właściwości magnetyczne i elektryczne układu.

Moje dalsze plany badawcze skupiają się na izolacji semichinonów jako trwałych kompleksów rodników z diamagnetycznymi jonami metali oraz jako soli organicznych zbudowanych z anionorodników semichinonowych z kationami amin i fosfin o różnej rzędowości. Celem zapewnienia korzystnych efektów związanych z cięższymi atomami, atomy wodoru w cząsteczkach rodników semichinonowych planuję zastąpić atomami chloru, bromu i jodu. Otrzymane układy zamierzam poddawać dokładnej analizie fizykochemicznej i teoretycznej, pozwalającej na ocenę ich przydatności jako budulca nowoczesnych, funkcyjnych materiałów, które mogłyby łączyć w sobie właściwości magnetyczne i elektryczne.

Tak określone dalsze plany badawcze pozwolą mi czerpać z posiadanego już doświadczenia naukowego (spektroskopia EPR, obliczenia teoretyczne, badania właściwości magnetycznych) oraz dalej poszerzać swoje zainteresowania (synteza, badania właściwości dielektrycznych). Realizację tych planów badawczych rozpocząłem końcem roku 2018 w ramach grantu Miniatura, którego jestem kierownikiem.

Maciej Witwicki

podpis Wnioskodawcy

Literatura cytowana

- Alberti A., Barbaro G., Battaglia A., Dondoni A., Pedulli G. F., **1980**. *J. Org. Chem.* 45, 4223. <https://doi.org/10.1021/jo01309a032>
- Anthony C., **2001**. *Antioxid. Redox Signal.* 3, 757. <https://doi.org/10.1089/15230860152664966>
- Asher J. R., Kaupp M., **2007**. *ChemPhysChem* 8, 69. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600325>
- Barber J., **2009**. *Chem. Soc. Rev.* 38, 185. <https://doi.org/10.1039/B802262N>
- Bast R., Ekström U., Gao B., Helgaker T., Ruud K., Thorvaldsen A. J., **2011**. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 2627. <https://doi.org/10.1039/C0CP01647K>
- Beckmann E., Paul T., **1891**. *Ann. Chem.* 266, 1.
- Bennett I. M., Farfano H. M. V., Bogani F., Primak A., Liddell P. A., Otero L., Sereno L., Silber J. J., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., **2002**. *Nature* 420, 398. <https://doi.org/10.1038/nature01209>
- Bogeski I., Gulaboski R., Kappl R., Mirceski V. B., Stefova M., Petreska J., Hoth M., **2011**. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 9293. <https://doi.org/10.1021/ja110190t>
- Bollag J. M., Myers C. J., Minard R. D., **1992**. *Sci. Total Environ.* 123–124, 205. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90146-J](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90146-J)
- Ciofini I., Reviakine R., Arbuznikov A., Kaupp M., **2004**. *Theor. Chem. Acc.* 111, 132. <https://doi.org/10.1007/s00214-003-0517-4>
- Chaturvedi D., **2013**. Role of Organic Carbamates in Anticancer Drug Design. w Brahmachari G., *Chemistry and Pharmacology of Naturally Occurring Bioactive Compounds*, CRC Press.
- Cheng M., Zeng, G., Huang, D., Lai C., Xu, P., Zhang, C., Liu Y., **2016**. *Chem. Eng. J.* 284, 582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- Christoforidis K. C., Un S., Deligiannakis Y., **2007**. *J. Phys. Chem. A* 111, 11860. <https://doi.org/10.1021/jp0717692>
- Christoforidis K. C., Un S., Deligiannakis Y., **2010**. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7011. <https://doi.org/10.1021/es101708f>
- Cornard J., Lapouge C., Dangletterre L. and Allet-Bodelot C., **2008**. *J. Phys. Chem. A* 112, 12475. <https://doi.org/10.1021/jp805463p>
- Debus R., **2001**. *Biochim. Biophys. Acta* 1503, 164. [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(00\)00221-8](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(00)00221-8)
- Diner B., **2001**. *Biochim. Biophys. Acta* 1503, 147. [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(00\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(00)00220-6)
- Duine J. A., **1999**. *J. Biosci. Bioeng.* 88, 231. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)80002-X](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)80002-X)
- Eschrig H., Servedio V.D.P., **1999**. *J. Comp. Chem.* 20, 23. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(19990115\)20:1<23::AID-JCC5>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(19990115)20:1<23::AID-JCC5>3.0.CO;2-N)
- Faller P., Debus R. J., Brettel K., Sugiura M., Rutherford A. W., Boussac A., **2001**. *PNAS* 98, 14368. <https://doi.org/10.1073/pnas.251382598>
- Fang F., Kanan, S., Patterson H. H., Cronan C. S., **1998**. *Anal. Chim. Acta* 373, 139. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00392-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00392-4)
- Finklin-Groner E., Moradov D., Shifrin H., Bejar C., Nudelman A., Weinstock M., **2015**. *Br. J. Pharmacol.* 172, 1101. <https://doi.org/10.1111/bph.12982>
- Fremy E., **1845**. *Ann. Chim. Phys.* 15, 459.
- Frisch M. J. i wsp., **2009**. Gaussian 09 Revision A.02. Gaussian Inc.
- Foresman J. B., Frisch A.E., **2015**. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., wydanie trzecie.
- Fossey J., Lefort D., Serba J., **1995**. *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Gilbert B. C., Norman R. O. C., **1966**. *J. Chem. Soc. B* 722. <http://dx.doi.org/10.1039/J29660000722>
- Gilbert, B. C., Norman R. O. C., **1968**. *J. Chem. Soc. B* 123. <http://dx.doi.org/10.1039/J29680000123>
- Glgorovski S., Strekowski R., Barbat S., Vione D., **2015**. *Chem. Rev.* 115, 13051. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>
- Gomberg M., **1900**. *J. Am. Chem. Soc.* 22, 757. <https://doi.org/10.1021/ja02049a006>
- Heyn R. H., Jacobs I., Carr R. H., **2014**. *Synthesis of Aromatic Carbamates from CO₂. Implications for the Polyurethane Industry*, Elsevier Inc.
- Hicks R. G., **2010**. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, John Wiley & Sons Ltd.
- Improta R., Barone V., **2004**. *Chem. Rev.* 104, 1231. <https://doi.org/10.1021/cr960085f>
- Ishida S., Hirakawa F., Iwamoto T., **2010**. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 12968. <https://doi.org/10.1021/ja205001m>
- Lebedev A. V., Ivanova M. V., Timoshin A. A., Ruuge, E. K., **2007**. *ChemPhysChem* 8, 1863. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700296>
- Leopoldini M., Marino T., Russo N., Toscano M., **2004**. *J. Phys. Chem. A* 108 4916. <https://doi.org/10.1021/jp037247d>
- Li W., Xu W., Xie J., Yu S., Zhu C., **2018**. *Chem. Soc. Rev.* 47, 654. <https://doi.org/10.1039/C7CS00507E>
- Lobo V., Patil A., Phatak A., Chandra N., **2010**. *Pharmacogn. Rev.* 4, 118. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.70902>
- Lucarini M., Pedulli G. F., Alberti A., **1994**. *J. Org. Chem.* 59, 1980. <https://doi.org/10.1021/jo00087a009>
- Jan A. T., Azam M., Siddiqui K., Ali A., Choi I., Haq Q. M. R., **2015**. *Int. J. Mol. Sci.* 16, 29592. <https://doi.org/10.3390/ijms161226183>
- Janbazi M., Azar Y. T., Ziaie F., **2018**. *Mol. Phys.* 116, 1795. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1456684>
- Jaszewski A., Jezierska J., Jezierski A., **2000**. *Chem. Phys. Lett.* 319, 611. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00187-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00187-1)
- Jähnert T., Hager M. D., Schubert U. S., **2014**. *J. Mater. Chem. A* 2, 15234. <https://doi.org/10.1039/C4TA03023K>

- Jensen F., **2007**. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, wydanie drugie.
- Jensen J. H., **2010**. *Molecular Modeling Basics*, CRC Press.
- Jezierski A., Bylińska E., Seaward M. R. D., **1999**. *Atmos. Environ.* 33, 4629. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00258-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00258-7)
- Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Drozd J., **2000**. *Appl. Magn. Reson.* 18, 127. <https://doi.org/10.1007/BF03162104>
- Kalyanaraman B., Felix C. C., Sealy R. C., **1985**. *Environ. Health Perspect.* 64, 185. <https://doi.org/10.1289/ehp.8564185>
- Kaupp M., Bühl M., Malkin V. G., **2004**. *Calculation of NMR and EPR Parameters*, Wiley-VCH.
- Koch W., Holthausen M. C., **2001**. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH Verlag GmbH, wydanie drugie.
- Kossmann S., Kirchner B., Neese F., **2007**. *Mol. Phys.* 105, 2049. <https://doi.org/10.1080/00268970701604655>
- Kossmann S., Neese F., **2010**. *J. Phys. Chem. A* 114, 11768. <https://doi.org/10.1021/jp105647c>
- Mattar S. M., **2004**. *J. Phys. Chem. B* 108, 9449. <https://doi.org/10.1021/jp031230d>
- Mattar S. M., Durelle J., **2010**. *Magn. Reson. Chem.* 48, S122. <https://doi.org/10.1002/mrc.2649>
- Mattar S. M., Sanford J., **2009**. *J. Phys. Chem. A* 113, 11435. <https://doi.org/10.1021/jp9076646>
- Malkina O. L., Vaara J., Schimmelpfennig B., Munzarová M., Malkin V. G., Kaupp M., **2000**. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9206. <https://doi.org/10.1021/ja000984s>
- McAuliffe, C.A. (Ed.), **1977**. *The Chemistry of Mercury*, Macmillan.
- Mennucci B., Cammi R., **2007**. *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*, John Wiley & Sons Ltd.
- Morsali, A., Masoomi, A.Y., **2009**. *Coord. Chem. Rev.* 253, 1882. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.02.018>
- Neese F., **2001a**. *J. Chem. Phys.* 115, 11080. <https://doi.org/10.1063/1.1419058>
- Neese F., **2001b**. *J. Phys. Chem. A* 105, 4290. <https://doi.org/10.1021/jp003254f>
- Neese F., **2003a**. *J. Chem. Phys.* 119, 9428. <https://doi.org/10.1063/1.1615956>
- Neese F., **2003b**. *Chem. Phys. Lett.* 380, 721. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.047>
- Neese F., **2004**. *Magn. Reson. Chem.* 42, S187. <https://doi.org/10.1002/mrc.1456>
- Neese F., **2005**. *J. Chem. Phys.* 122, 34107. <https://doi.org/10.1063/1.1829047>
- Neese F., **2009**. *Coord. Chem. Rev.* 253, 526. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.05.014>
- Neese F., **2012**. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2, 73. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- Neese F., **2017**. *eMagRes* 6, 1. <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1505>
- Neese F., **2018**. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 8, e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
- Neese F., Ames W., Christian G., Kampa M., Liakos D. G., Pantazis D. A., Roemelt M., Surawatanawong P., Ye S., **2010**. *Adv. Inorg. Chem.* 62, 301. [https://doi.org/10.1016/S0898-8838\(10\)62008-9](https://doi.org/10.1016/S0898-8838(10)62008-9)
- Neese F., Schwabe T., Grimme S., **2007**. *J. Chem. Phys.* 126, 124115. <https://doi.org/10.1063/1.2712433>
- Niphakis M. J., Cognetta A. B., Chang J. W., Buczynski M. W., Parsons L. H., Byrne F., Burston J. J., Chapman V., Cravatt B. F., **2013**. *ACS Chem. Neurosci.* 4, 1322. <https://doi.org/10.1021/cn400116z>
- Norman R. O. C., Gilbert B. C., **1967**. *J. Phys. Chem.* 71, 14. <https://doi.org/10.1021/j100860a003>
- Ohashi S., Iemura T., Okada N., Itoh S., Furukawa H., Okuda M., Ohnishi-Kameyama M., Ogawa T., Miyashita H., Watanabe T., Itoh S., Oh-oka H., Inoue K., Kobayashi M., **2010**. *Photosynth. Res.* 104, 305. <https://doi.org/10.1007/s11120-010-9530-3>
- Berlinck R. G. S., Hatano T., Okuda T., Yoshida T., **1995**. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products (Vol. 66)*, Springer-Verlag.
- Page S. E., Kling G. W., Sander M., Harrold K. H., Logan J. R., McNeill K., Cory R. M., **2013**. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12860. <https://doi.org/10.1021/es4033265>
- Pavone M., Biczysko M., Rega N., Barone V., **2010**. *J. Phys. Chem. B* 114, 11509. <https://doi.org/10.1021/jp102232c>
- Pavone M., Cimino P., Crescenzi O., Sillanpää A., Barone V., **2007**. *J. Phys. Chem. B* 111, 8928. <https://doi.org/10.1021/jp0727805>
- Piela L., **2005**. *Idee Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo naukowe PWN.
- Quideau S., Deffieux D., Douat-Casassus C., Pouységu L., **2011**. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 586. <https://doi.org/10.1002/anie.201000044>
- Rajagopal B. S., Sethunathan N., **1984**. *Pestic. Sci.*, 15, 591. <https://doi.org/10.1002/ps.2780150610>
- Rani V., Chand U., Yadav S., **2015**. *Free Radicals in Human Health and Disease*, Springer.
- Ratera I., Veciana J., **2012**. *Chem. Soc. Rev.* 41, 303. <https://doi.org/10.1039/C1CS15165G>
- Rawson J. M., Alberola A., Whalley A., **2006**. *J. Mater. Chem.* 16, 2560. <https://doi.org/10.1039/B603199D>
- Renaud P., Sibi M. P., **2008**. *Radicals in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd.

- Roberts B. P., Singh K., **1978**. *J. Organomet. Chem.* 159, 31. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)80877-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)80877-3)
- Romero K. J., Galliher M. S., Pratt D. A., Stephenson C. R. J., **2018**. *Chem. Soc. Rev.* 47, 7851. <https://doi.org/10.1039/C8CS00379C>
- Sanakis Y., Goussias C., Mason R. P., Petroulea V., **1997**. *Biochem.* 36, 1411. <https://doi.org/10.1021/bi9622074>
- Sato A., Takagi K., Kano K., Kato N., Duine J. A., Ikeda T., **2001**. *Biochem. J.* 357, 893. <https://doi.org/10.1042/bj3570893>
- Schreckenbach G., Ziegler T., **1997**. *J. Phys. Chem. A* 101, 3388. <https://doi.org/10.1021/jp963060t>
- Senesi N., **1990**. *Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry* w Stewart B. A., *Advances in Soil Science*, Volume 14, Springer-Verlag.
- Senesi N., Loffredo, E., **1999**. *The Chemistry of Soil Organic Matter* w: Sparks D.L. *Soil Physical Chemistry*, CRC Press.
- Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F., **2006**. *J. Phys. Chem. A* 110, 2235. <https://doi.org/10.1021/jp056016z>
- Spark K. M., Swift R. S., **2002**. *Sci. Total. Environ.* 298, 147. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00213-9)
- Stoll S., Ozarowski A., Britt R.D., Angerhofer A., **2010**. *J. Magn. Reson.* 207, 158. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.08.006>
- Stevenson F. J., **1994**. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley and Sons, wydanie drugie.
- Sturgeon B. E., Glover R. E., Chen Y.-R., Burka L. T., Mason R. P., **2001**. *J. Biol. Chem.* 276, 45516. <https://doi.org/10.1074/jbc.M106835200>
- te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A., Snijders J. G., Ziegler T., **2001**. *J. Comput. Chem.* 22, 931. <https://doi.org/10.1002/jcc.1056>; <http://www.scm.com>
- Taguchi A. T., O'Malley P. J., Wraight C. A., Dikanov S. A., **2017**. *J. Phys. Chem. B* 121, 10256. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10036>
- Togo H., **2004**. *Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis*, Elsevier Science.
- Torrent M., Vreven T., Musaev D.G., Morokuma K., Farkas O., Schlegel H. B., **2002**. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 192. <https://doi.org/10.1021/ja016589z>
- Train C., Norel L., Baumgarten M., **2009**. *Coord. Chem. Rev.* 253, 2342. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.10.004>
- Trumpower B. L., **1982**. *Functions of Quinones in Energy Conserving Systems*, Academic Press.
- van Lenthe E., Wormer P. E. S., van der Avoird A., **1997**. *J. Chem. Phys.* 107, 2488. <https://doi.org/10.1063/1.474590>
- van Wüllen C., **2002**. *J. Comput. Chem.* 23, 779. <https://doi.org/10.1002/jcc.10043>
- Weil J. A., Bolton J. R., **2007**. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, Inc, wydanie drugie.
- Winkler M., Meier M. A. R., **2014**. *Green Chem.* 16, 3335. <https://doi.org/10.1039/C4GC00273C>
- Winter S. M., Hill S., Oakley R. T., **2015**. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 3720. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00672>
- Witwicki M., Jerzykiewicz M., Jaszewski A., Jezierska J., Ozarowski A., **2009a**. *J. Phys. Chem. A* 113, 14115. <https://doi.org/10.1021/10.1021/jp906289d>
- Witwicki M., Jezierska J., Ozarowski A., **2009b**. *Chem. Phys. Lett.* 473, 160. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.035>
- Witwicki M., Jezierska J., **2010**. *Chem. Phys. Lett.* 493, 364. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.063>
- Wu X., Cobbina S. J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L., **2016**. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 8244. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6333-x>
- Würster C., Sendtner R., **1879**. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1803.
- Würster C., Scholig E., **1879**. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12, 1807.
- Yuasa J., Suenobu T., Fukuzumi S., **2006**. *ChemPhysChem* 7, 942. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500640>
- Zheng Y.-J., Bruice T. C. **1997**. *PNAS* 94, 11881. <https://doi.org/10.1073/pnas.94.22.11881>

podpis Wnioskodawcy