

1. **Efekt podstawnikowy w układach aromatycznych**
2. **Projektowanie materiałów optoelektronicznych na bazie heterocyklicznych układów aromatycznych**
3. **Analiza sieci wiązań wodorowych w kryształach soli amin i kwasów karboksylowych**

1. Efekt podstawnikowy w układach aromatycznych

Efekt podstawnikowy jest jednym z głównych czynników decydujących o właściwościach zarówno chemicznych, fizycznych, jak i biologicznych, układów cyklicznych posiadających najczęściej charakter aromatyczny. Dlatego też jest on wciąż przedmiotem dużego zainteresowania naukowców z dziedziny chemii organicznej, o czym może świadczyć fakt, iż w tzw. literaturze fachowej „substituent effects” pojawia się średnio każdego dnia w około 10 artykułach naukowych, w których pojęcie to występuje w tytule, abstrakcie lub jako słowo kluczowe. Mimo tak znacznego zainteresowania tym efektem, brak jest kompleksowego i systematycznego podejścia opartego na modelu fizycznym, umożliwiającym opis różnego rodzaju interakcji między podstawnikami. Jednolite podejście do efektu podstawnikowego bazujące na właściwościach fizycznych ma ogromne znaczenie przy projektowaniu cząsteczek związków chemicznych o zadanych właściwościach na przykład leków czy środków ochrony roślin [1-3].

Głównym celem proponowanego projektu jest analiza wzajemnych interakcji podstawników w pozycjach *meta* i *para* o zróżnicowanym charakterze, tzn. zarówno elektronodonorowym jak i elektronoakceptorowym oraz wpływ ich obecności na strukturę elektronową układów aromatycznych. Jako narzędzia badawcze niezbędne do realizacji niniejszego projektu należy wymienić ilościowe indeksy aromatyczności oparte o kryteria geometryczne (HOMA - Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [4,5], magnetyczne (NICS - Nucleus Independent Chemical Shift) [6], energetyczne (SESE, ASE), suma obsadzenia elektronów s na orbitalach $2p_x$ i $2p_y$, oraz elektronów π na orbitalach $2p_z$ (sEDA pEDA - odpowiednio σ i π electron-donor-acceptor) [7]. Dodatkowo, topologiczne parametry rozkładu gęstości elektronowej na bazie teorii AIM [8], jak również indeksy zdefiniowane na bazie tej teorii, tj. całkowita energia gęstości elektronowej H w punkcie krytycznym pierścienia (RCP - ring critical point) [9] i indeks delokalizacji elektronowej pomiędzy atomami znajdującymi się względem siebie w pozycji *para* (PDI - para-delocalization index) [10]. Dodatkowo parametr cSAR (z ang. *Substituent Active Region*) będący sumą wartości ładunków atomów podstawnika regionu aktywnego oraz atomu *ipso*, z którym związany jest podstawnik [11,12] (wyliczanych według różnych metod: NBO - Natural Bond Orbitals, AIM - Atoms in Molecules) i wartości energii reakcji homodesmotycznych - SESE (z ang. *Substituent Effect Stabilization Energy*).

[1] H. Szatyłowicz, T. Siodła, O.A. Stasiuk, T.M. Krygowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 11711.

[2] H. Szatyłowicz, A. Jezuita, K. Ejsmont, T.M. Krygowski, Struct. Chem. (2017) doi:10.1007/s11224-017-0922-2

[3] K.S. Varaksin, H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, J. Mol. Struct. 1137 (2017) 581-588.

[4] T.M. Krygowski, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 33 (1993) 70-78.

[5] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Tetrahedron 52 (1996) 10255-10264.

- [6] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfield, H. Jiao, van N.J.R. Eikema Hommes, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6317- 6318.
- [7] W.P. Ozimiński, J.Cz. Dobrowolski, J. Phys. Org. Chem., 22, (2009) 769-778.
- [8] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Clarendon: Oxford, 1990.
- [9] M. Palusiak, T.M. Krygowski, Chem. Eur. J. 13 (2007) 7996-8006.
- [10] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solá, Chem. Eur. J. 9 (2003) 400-406.
- [11] N. Sadlej-Sosnowska, Chem Phys Lett 447 (2007) 192-196.
- [12] N. Sadlej-Sosnowska, Polish J Chem 81 (2007) 1123-1135.

2. Projektowanie materiałów optoelektronicznych na bazie heterocyklicznych układów aromatycznych

Odkrycie i badania układów organicznych wykazujących dobre przewodnictwo elektryczne zostało uhonorowane przyznaniem w 2000 roku dwóch Nagród Nobla. Pierwszą przyznano w dziedzinie chemii Heegerowi, MacDiarmidowi i Shirakawie za ich badania nad organicznymi polimerami przewodzącymi, natomiast drugą w dziedzinie fizyki Ałfiorowi, Kroemerowi i Kilbiemu za osiągnięcia w dziedzinie półprzewodników heterostrukuralnych. W kolejnych latach z powodzeniem zaczęto stosować materiały organiczne do konstruowania elementów i przyrządów elektronicznych takich jak na przykład organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED - organic light-emitting diodes). Do grupy najbardziej obiecujących związków organicznych, znajdujących zastosowanie w tej branży, należy zaliczyć układy zawierające w swej strukturze skondensowane pierścienie, w tym także heterocykliczne, zawierające układ sprzężonych wiązań π (np. indol, karbazol, dibenzofuran). Przypuszcza się, iż struktura π -elektronowa tych cząsteczek w znacznej mierze decyduje o ich właściwościach elektrycznych i optycznych [1,2].

Celem niniejszego projektu jest modelowanie i projektowanie układów supramolekularnych na bazie aromatycznych układów heterocyklicznych oraz zbadanie wpływu różnych czynników strukturalnych, takich jak podstawniki o różnicowanym charakterze elektronowym czy kondensacja pierścieni aromatycznych, na ich strukturę π -elektronową. Do realizacji tego projektu przewiduje się zastosowanie wielu narzędzi dających informacje o strukturze elektronowej badanych układów. Należy do nich zaliczyć ilościowe indeksy aromatyczności oparte o kryteria geometryczne (HOMA - Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [3,4], magnetyczne (NICS - Nucleus Independent Chemical Shift) [5], energetyczne (SESE, ASE), suma obsadzenia elektronów s na orbitalach $2p_x$ i $2p_y$, oraz elektronów π na orbitalach $2p_z$ (sEDA pEDA - odpowiednio σ i π electron-donor-acceptor) [6]. Dodatkowo, topologiczne parametry rozkładu gęstości elektronowej na bazie teorii AIM [7], jak również indeksy zdefiniowane na bazie tej teorii, tj. całkowita energia gęstości elektronowej H w punkcie krytycznym pierścienia (RCP - ring critical point) [8] i indeks delokalizacji elektronowej pomiędzy atomami znajdującymi się względem siebie w pozycji para (PDI - para-delocalization index) [9].

[1] H. Klauk, Organic Electronics, Materials, Manufacturing and Applications; Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

[2] T.J.J. Muller, U.H.F. Bunz, (Eds.) Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

- [3] T.M. Krygowski, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 33 (1993) 70-78.
[4] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Tetrahedron 52 (1996) 10255-10264.
[5] P.v.R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfield, H. Jiao, van N.J.R. Eikema Hommes, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6317- 6318.
[6] W.P. Ozimiński, J.Cz. Dobrowolski, J. Phys. Org. Chem., 22, (2009) 769-778.
[7] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Clarendon: Oxford, 1990.
[8] M. Palusiak, T.M. Krygowski, Chem. Eur. J. 13 (2007) 7996-8006.
[9] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solá, Chem. Eur. J. 9 (2003) 400-406.

3. Analiza sieci wiązań wodorowych w kryształach soli amin i kwasów karboksylowych

Projektowanie nowych materiałów o zadanej strukturze krystalicznej oraz właściwościach, stanowi ważny obszar badawczy inżynierii materiałowej. Odbywa się ono na bazie potencjalnych możliwości tworzenia się sieci wiązań wodorowych pomiędzy molekułami/ionami w kryształach. Zarówno aniony jak i cząsteczki kwasów karboksylowych posiadają tendencję do tworzenia silnych wiązań wodorowych typu O-H...O, tworząc formy dimeryczne lub jak w przypadku kwasów dikarboksylowych, liniowe lub zygzakowate łańcuchy. Również silne wiązania wodorowe, typu N-H...N występują pomiędzy cząsteczkami amin zarówno w roztworach jak i ciele stałym. Można zatem stosować cząsteczki obu tych grup związków organicznych jako "klocki" w konstruowaniu supramolekularnych struktur stabilizowanych poprzez silne wiązania wodorowe. Analiza rentgenostrukturalna kryształów soli tych kwasów karboksylowych z aminami, pokazała, iż w ich kryształach występuje bogactwo sieci silnych wiązań wodorowych, głównie typu O-H...O oraz N-H...O.

Celem niniejszego projektu jest otrzymanie kryształów soli wybranych kwasów karboksylowych (zawierających co najmniej dwie grupy karboksylowe, zarówno alifatyczne jak i aromatyczne) z aminami (zarówno alifatycznymi jak i aromatycznymi) i wyznaczenie ich struktury krystalicznej przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej. W kolejnym etapie analiza sieci wiązań wodorowych obejmująca między innymi, wyznaczenie energii poszczególnych oddziaływań, jak również całych „syntonów” w oparciu o parametry topologiczne rozkładu gęstości elektronowej oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne. Dodatkowo, w przypadku kryształów zawierających układy aromatyczne, planowane jest również określenie wpływu wiązań wodorowych na aromatyczność przy zastosowaniu ilościowych indeksów aromatyczności.