

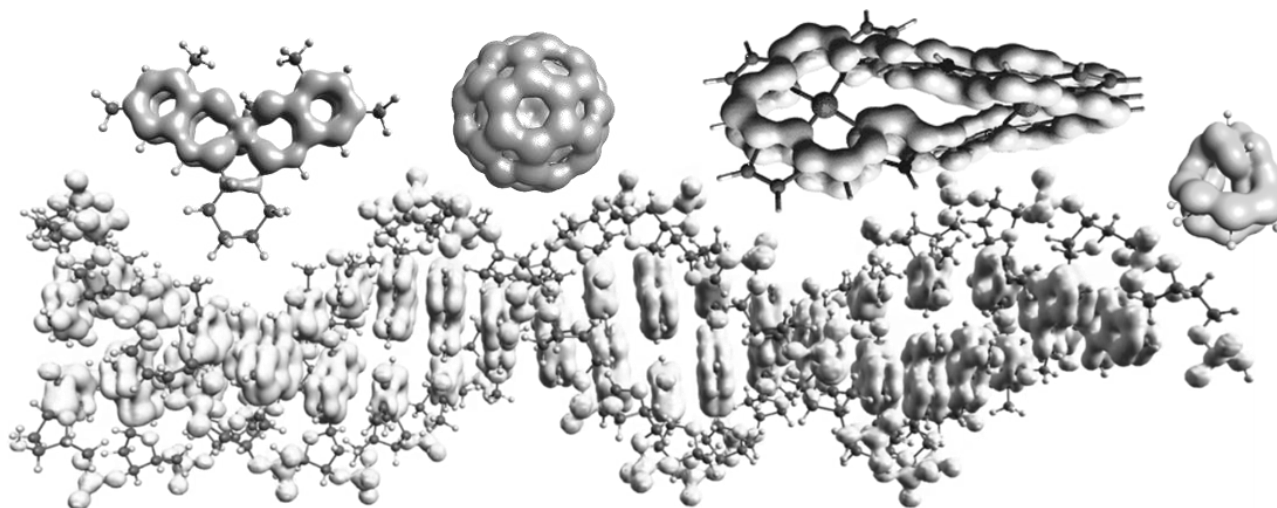


UNIwersYTET JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Autoreferat w języku polskim

**Gęstość elektronowa wiązań zdelokalizowanych jako uniwersalne narzędzie w badaniu globalnych i lokalnych efektów rezonansu chemicznego**

Dr Dariusz Wojciech Szczepanik



Kraków 2021

## 1. Informacje o autorze

Imię i nazwisko:	Dariusz Wojciech Szczepanik
Stopień i tytuł naukowy:	doktor nauk chemicznych
Miejsce zatrudnienia:	Zakład Chemii Teoretycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
ORCID:	0000-0002-2013-0617
ResearcherID:	E-2787-2014
ScopusID:	36835515900
Strona WWW:	<a href="http://www.eddb.pl/aboutme">http://www.eddb.pl/aboutme</a>
Prezentacja dorobku habilitacyjnego:	<a href="http://www.eddb.pl/hab">http://www.eddb.pl/hab</a>

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- 2008 Tytuł zawodowy: magister.  
Podmiot nadający tytuł: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii.  
Tytuł pracy magisterskiej: „*Entropowe indeksy wiązań chemicznych na gruncie teorii informacji*” (obrona z wynikiem bardzo dobrym).  
Promotor: dr hab. Janusz Mrozek
- 2013 Stopień naukowy: doktor nauk chemicznych.  
Podmiot nadający stopień: Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii.  
Tytuł pracy doktorskiej: „*Probabilistyczne modele wiązania chemicznego w przestrzeniach funkcyjnych*” (obrona z wyróżnieniem pracy).  
Promotor: dr hab. Janusz Mrozek

## 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- 2015 – 2020 Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Teoretycznej.  
Stanowisko: technik (pracownik inżynierijno-techniczny).
- 2018 – 2020 Uniwersytet w Gironie, Instytut Chemii Obliczeniowej i Katalizy (Girona, Hiszpania). Stanowisko: *EU-researcher* (MSCA-IF, *postdoc*).
- 2020 – Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Teoretycznej.  
Stanowisko: adiunkt (pracownik naukowo-dydaktyczny).

## 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

Podstawą osiągnięcia naukowego pt. „*Gęstość elektronowa wiązań zdelokalizowanych jako uniwersalne narzędzie w badaniu globalnych i lokalnych efektów rezonansu chemicznego*” jest cykl połączonych tematycznie publikacji, w skład których wchodzi 9 artykułów naukowych (H1-H9) opublikowanych w latach 2014–2019 w recenzowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej oraz 1 rozdział

monograficzny z 2021 roku (**H10**). Tematyka artykułów naukowych wybranych do cyklu habilitacyjnego (**H1-H9**) obejmuje rozwój podstaw teoretycznych opracowanej przeze mnie metody pozwalającej „wyekstrahować” z całkowitej gęstości elektronowej cząsteczki (uzyskanej z obliczeń kwantowo-chemicznych) tzw. gęstość elektronową wiązań zdelokalizowanych (*electron density of delocalized bonds*, **EDDB**), która umożliwia wizualizację i kwantyfikację złożonych efektów delokalizacji elektronowej w cząsteczkach chemicznych, niezależnie od ich wielkości, topologii, czy stanu elektronowego. Publikacja (**H10**), z kolei, ma charakter przeglądowy.

Wszystkie ujęte w cyklu habilitacyjnym publikacje oparte są na moich własnych, oryginalnych pomysłach badawczych i we wszystkich tych pracach występuję jako autor wiodący i korespondujący.

Artykuły **H3**, **H4**, **H8** to prace wyłącznie mojego autorstwa, a w przypadku pozycji **H9** i **H10** drugim autorem jest Prof. Miquel Solà, na którego zaproszenie prace powstały. Wysokie oszacowanie procentowe mojego wkładu w powstanie artykułów wieloautorskich wynika z przyjęcia kryterium ilości czasu poświęconego na zaplanowanie badań, napisanie oprogramowania i skryptów automatyzujących obliczenia (wykonane tylko w części przez doktorantów), opracowanie wyników, napisanie i złożenie w L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X manuskryptów, ich poprawa w procesie recenzji, itd. Dodatkowo, w przypadku pracy **H7**, zaproponowany model „wędrujących  $\pi$ -cykli” (będący uogólnieniem modelu „wędrującego  $\pi$ -sektetu Clara” i reprezentujący podejście alternatywne względem teorio-grafowego zaproponowanego w literaturze) jest w pełni mojego autorstwa.

#### 4.1. Motywacja<sup>1</sup>

Powszechnie przyjmuje się, że delokalizacja elektronowa w aromatycznych pierścieniach molekularnych (tj. zawierających cykliczny układ skoniugowanych wiązań) pociąga za sobą wyjątkową stabilność termodynamiczną, dającą się przewidzieć za pomocą znanych z podręczników reguł „ $4n+2$ ” i „ $4n$ ” (zależnie od topologii układu i jego multipletowości). Jednakże, tego typu jakościowe kryteria nadają się do ścisłego opisu stosunkowo niewielkich układów o określonej symetrii, zdominowanych przez kowalencyjne formy rezonansowe, takich jak  $[n]$ annuleny, a ich wykorzystywanie w kontekście topologicznie zróżnicowanych poli- i makrocyklicznych cząsteczek dużych rozmiarów (jak np. giętkie porfiryny zdominowane przez jonowe formy rezonansowe) czy też układów niekekulowskich (np. rodników), nie jest należycie ugruntowane. Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci opracowano olbrzymią ilość rozmaitych półilościowych *kryteriów aromatyczności*, bazujących na *termochemicznych, strukturalnych, elektronowych czy magnetycznych* właściwościach cząsteczek. Do najbardziej popularnych indeksów w poszczególnych grupach możemy zaliczyć: 1) energię stabilizacji aromatycznej (*aromatic stabilization energy*, ASE), która wywodzi się z teorii wiązań walencyjnych i pozwala ocenić efekt stabilizacji energetycznej związku aromatycznego na drodze obliczeń termochemicznych dla specjalnie zaprojektowanych (hiper)homodesmotycznych reakcji chemicznych, reakcji izomeryzacji, itd.; 2) strukturalny indeks aromatyczności oparty o model oscylatora harmonicznego (*the harmonic-oscillator model of aromaticity*, HOMA), będący znormalizowaną miarą różnic pomiędzy długościami wiązań w badanej cząsteczce a optymalnymi parametrami wyznaczonymi dla wyidealizowanej aromatycznej cząsteczki odniesienia; HOMA jest bliskie (0) dla cząsteczek (nie)aromatycznych, przyjmuje zaś wartości ujemne dla cząsteczek potencjalnie antyaromatycznych; 3) przesunięcie chemiczne niezależne od położenia jąder (*the nucleus-independent chemical*

<sup>1</sup> Formalne definicje, opisy i argumenty naukowe przytoczone w tym rozdziale pochodzą z artykułów przeglądowych w specjalnym wydaniu czasopisma *Chem. Soc. Rev* **44** (2015), a także prac A. Stangera w *Chem. Comm.* **2009** (2009) 1939, R. Hoffmanna w *Am. Sci.* **103** (2015) 18, M. Soli w *Front. Chem.* **5** (2017) 22, oraz prac własnych **H5**, **H7** i **H10**.

*shift*, NICS), które kwantyfikuje efektywne ekranowanie magnetyczne w centroidzie (lub bezpośrednio nad/pod nią) pierścienia aromatycznego umieszczonego w zewnętrznym polu magnetycznym; przyjmuje się, że im bardziej (dodatnia)ujemna wartość NICS, tym bardziej (anty)aromatyczny jest badany pierścień molekularny; 4) indeks wielocentrowy (*the multicenter index*, MCI), będący elektronowym indeksem aromatyczności, który można wyznaczyć z macierzy gęstości dostępnych z obliczeń kwantowo-chemicznych; jak wykazano wielokrotnie, MCI ma dużą przewagę nad pozostałymi indeksami aromatyczności, gdyż kwantyfikuje on efekt delokalizacji elektronowej w pierścieniu – „pierwotną” cechę wszystkich aromatyków; MCI i jego różne modyfikacje okazały się także być jedynymi indeksami aromatyczności, które przeszły rygorystyczne testy opracowane dla tego typu indeksów przez zespół Prof. M. Soli z Uniwersytetu w Gironie (Hiszpania).

Niestety, praktycznie każda z wymienionych *miar aromatyczności* ma swoje wady, które ograniczają jej stosowanie, a niekiedy prowadzą wręcz do błędnych konkluzji. ASE, z pozoru najbardziej adekwatna miara kwintesencji aromatyczności, tj. związanego z nią energetycznego efektu stabilizującego cząsteczkę, wymaga zaprojektowania reakcji chemicznych, które są niezwykle trudne do przeprowadzenia eksperymentalnie. Co więcej, ze względu na arbitralność w doborze reagentów i w konsekwencji ogromną liczbę sposobów dearomatyzacji pierścieni w tego typu reakcjach (oraz brak kontroli nad tym, w jakim stopniu taka dearomatyzacja zachodzi), wartość ASE nawet dla archetypowej cząsteczki aromatycznej, benzenu, nie jest w literaturze jednoznacznie określona. Dla kontrastu, ogromną zaletą indeksu HOMA jest prostota jego obliczania i interpretacji: HOMA pozwala wprost sklasyfikować pierścień jako aromatyczny ( $HOMA \approx 1$ ), niearomatyczny ( $HOMA \approx 0$ ), lub potencjalnie antyaromatyczny ( $HOMA < 1$ ). Niestety, taka klasyfikacja istotnie zależy od wyboru cząsteczki referencyjnej wykorzystywanej do sparometryzowania tego indeksu (oryginalna definicja bazuje na *trans*-butadienie, jednak np. wykorzystanie długości wiązań CC w etanie i etylenie jako parametrów referencyjnych, daje  $0 \leq HOMA \leq 1$ ); co więcej, wybór cząsteczki odniesienia może w niektórych przypadkach zmienić jakościowe przewidywania indeksu (np. w przypadku nitrobenzenu i aniliny). Dodatkowo, brak jest parametrów HOMA dla wiązań z metalami czy niektórymi atomami pierwiastków z bloku „p”. W końcu, indeks ten notorycznie obliczany jest z użyciem parametrów standardowych niezależnie od zastosowanej metody i bazy w konkretnych obliczeniach kwantowo-chemicznych, co również w prowadzi do niesystematycznych błędów predykcyjnych HOMA (jest to szczególnie istotne w przypadku metod DFT, gdzie parametry użyte do obliczenia HOMA powinny być wyznaczone przy użyciu dokładnie takiego samego funkcjonału korelacyjno-wymiennego jak ten, użyty w obliczeniach). Deskryptory aromatyczności oparte o magnetyczne właściwości cząsteczek, a szczególnie indeksy NICS(0), NICS(1), NICS(1)<sub>zz</sub>,  $\pi$ -NICS(1)<sub>zz</sub>, itd., są obecnie najpowszechniej wykorzystywanymi indeksami lokalnej aromatyczności ze względu na fakt, iż determinujące ich wartości prądy diatropowe i paratropowe manifestują się eksperymentalnie w widmach NMR. Jednocześnie, indeks NICS oraz magnetyczne kryteria aromatyczności w ogóle spotykają się z ogromną krytyką ze względu na swą złożoną naturę i wynikającą z tego „ortogonalność” do pozostałych indeksów aromatyczności. W końcu, jedną z największych wad indeksu MCI jest jego numeryczna niestabilność i koszt obliczeniowy, który uniemożliwia analizę struktur zawierających więcej niż 12-14 atomów; MCI silnie zależy również od wyboru metody, a w szczególności – w przypadku obliczeń DFT – od wyboru funkcjonału korelacyjno-wymiennego.

Podsumowując, większość znanych „kwantyfikatorów” cyklicznej delokalizacji / aromatyczności cierpi niedostatki wynikające z arbitralności wyboru układu referencyjnego czy też braku parametryzacji, ograniczonej stosowalności, ubytków metodologicznych i niejasnej interpretacji.

Celem, jaki postawiłem sobie rozwijając metodę elektronowej gęstości wiązań zdelokalizowanych (EDDB), było wytworzenie możliwie najbardziej uniwersalnego narzędzia do analizy delokalizacji elektronowej w cząsteczkach aromatycznych (i nie tylko) dowolnego typu, rozmiaru, topologii i w dowolnym stanie elektronowym, wolnego od wszystkich wymienionych powyżej wad oraz otwierającego nowe możliwości poznawcze, szczególnie w kontekście badań nad strukturą stanów wzbudzonych cząsteczek aromatycznych.

## 4.2. Podstawy teoretyczne metody EDDB

Gęstość elektronowa wiązań zdelokalizowanych,  $EDDB(r)$ , jest częścią zaproponowanej przeze mnie metody dekompozycji 1-elektronowej gęstości elektronowej,  $ED(r)$ , na komponenty („warstwy”) reprezentujące różne stopnie delokalizacji elektronów (**H3**):

$$ED(r) = EDLA(r) + EDLB(r) + EDDB(r), \quad (1)$$

gdzie gęstość elektronów zlokalizowanych na atomach (EDLA) reprezentuje elektrony powłok wewnętrznych, wolne pary elektronowe, itd.; gęstość elektronowa wiązań zlokalizowanych (EDLB) reprezentuje typowe lewisowskie (2-centrowe 2-elektronowe) wiązania chemiczne; gęstość elektronowa wiązań zdelokalizowanych (EDDB), reprezentuje elektrony, których nie da się w ramach analizy populacyjnej 2-rzędu jednoznacznie przypisać do poszczególnych wiązań w cząsteczce. W bazie naturalnych orbitali atomowych (NAO), bezspinowa *globalna* gęstość zdelokalizowanych wiązań,  $EDDB_G(r)$ , dla 1-wyznacznikowej molekularnej funkcji falowej zdefiniowana jest w następujący sposób (**H2**, **H6**):

$$EDDB_G(r) = \sum_{\mu, \nu} \chi_{\mu}^{\dagger}(r) \mathcal{D}_{\mu, \nu}^{\Omega_G} \chi_{\nu}(r) \quad (2)$$

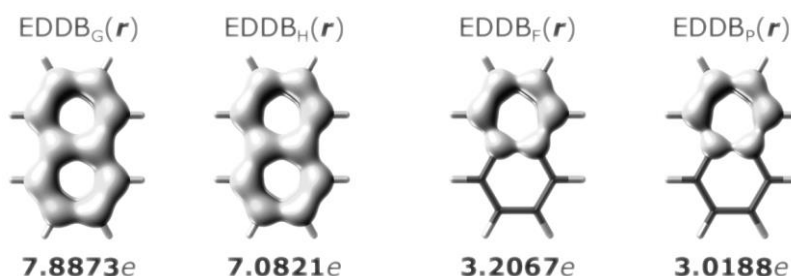
gdzie

$$\mathcal{D}^{\Omega_G} = 2 \sum_{\sigma=\alpha, \beta} \mathbf{P}^{\sigma} \left[ \sum_{a, b}^{\Omega_G} \mathbf{c}_{a, b}^{\sigma} \boldsymbol{\varepsilon}_{a, b}^{\Omega_G, \sigma} (\boldsymbol{\lambda}_{a, b}^{\sigma})^2 \mathbf{c}_{a, b}^{\sigma \dagger} \right] \mathbf{P}^{\sigma} \quad (3)$$

W powyższym równaniu  $\mathbf{P}^{\sigma}$  ( $\sigma = \alpha, \beta$ ) oznacza  $\sigma$ -spinową macierz ładunków i rzędów wiązań (CBO),  $\mathbf{c}_{a, b}^{\sigma}$  jest macierzą współczynników rozwinięcia liniowego  $\sigma$ -spinowych 2-centrowych orbitali rzędu wiązania  $X_a-X_b$  (2cBO) uzyskanych przez diagonalizację odpowiednich poza-diagonalnych bloków atomowych macierzy CBO,  $\boldsymbol{\lambda}_{a, b}^{\sigma}$  jest diagonalną macierzą, której elementy reprezentują wartości własne (obsadzenia) związane z 2cBO,  $\boldsymbol{\varepsilon}_{a, b}^{\Omega_G, \sigma}$  jest diagonalną macierzą  $\sigma$ -spinowych czynników opisujących efektywność tworzenia liniowych kombinacji przez dany 2cBO z innymi orbitalami tego typu, i w końcu dla  $n$ -atomowej cząsteczki zbiór  $\Omega_G$  reprezentuje wszystkie możliwe  $n(n-1)/2$  pary atomowe (niezależnie od tego, czy atomy są formalnie ze sobą „połączone”, czy nie). Definicja kłuczowej we wzorze (2) macierzy  $\boldsymbol{\varepsilon}_{a, b}^{\Omega_G, \sigma}$  bazuje na opracowanym przeze mnie kryterium efektywnego rzutu wiązanie-orbital (*bond-orbital projection*, BOP), w ramach którego rozważa się kaskadę projekcji pomiędzy orbitalami 2cBO, ich 3-centrowymi odpowiednikami (3cBO), oraz kanonicznymi orbitalami molekularnymi (MO), orbitalami Kohna-Shama (w ramach DFT), lub orbitalami naturalnymi (**H1**, **H4**). Zgodnie z kryterium BOP, dla dobrze zlokalizowanego wiązania typu lewisowskiego, wszystkie elementy diagonalne macierzy  $\boldsymbol{\varepsilon}_{a, b}^{\Omega_G, \sigma}$  przyjmują wartości bliskie zeru, co oznacza,

że orbitale 2cBO tego wiązania nie tworzą liniowych kombinacji z analogicznymi orbitalami innych przyległych wiązań chemicznych; takie wiązanie jest zatem w pełni zlokalizowane i nie jest reprezentowane przez funkcję  $\text{EDDB}_G(r)$ . Z drugiej strony, jeśli analizowane wiązanie  $X_a-X_b$  jest efektywnie skoniugowane z przyległymi wiązaniami i możliwa jest wynikająca z rezonansu chemicznego delokalizacja elektronów (rozumiana jako uwspólnienie par elektronowych pomiędzy przyległymi wiązaniami chemicznymi), wtedy macierz  $\epsilon_{a,b}^{\Omega_G,\sigma}$  posiada przynajmniej jeden element (lub więcej w przypadku *wielokomponentowej aromatyczności*) bliski jedności (**H1**, **H3**). Ślad macierzy zdefiniowanej równaniem (3) interpretuje się jako całkowitą populację elektronów zdelokalizowanych przez układ wszystkich skoniugowanych wiązań w cząsteczce, i jako taki może być w szczególnych przypadkach wykorzystywany jako miara *globalnej* aromatyczności układu.

Jedną z najważniejszych cech formalizmu BOP jest możliwość dowolnego ograniczenia liczby projekcji poprzez zawężenie zbioru  $\Omega_G$  do podzbiorów reprezentujących ściśle określone fragmenty cząsteczki lub typy koniugacji wiązań, co prowadzi do wielu użytecznych wariantów funkcji EDDB, jak przedstawiono na Rysunku 1 (**H10**).



**Rysunek 1.** Kontury izopowierzchni i odpowiadające im populacje elektronowe zdelokalizowanych elektronów w naftalenie w reprezentacji różnych *globalnych* i *lokalnych* funkcji EDDB( $r$ ). Źródło: **H10**.

I tak, w przypadku funkcji  $\text{EDDB}_H(r)$ , zbiór  $\Omega_H$  zawiera wszystkie możliwe pary pomiędzy atomami ciężkimi; w ten sposób możliwe koniugacje wiązań  $X-H$  w podsystemie wiązań o  $\sigma$ -symetrii są wyłączone z obrazu EDDB. Funkcja  $\text{EDDB}_H(r)$ , podobnie jak  $\text{EDDB}_G(r)$ , pozwala zatem na charakterystykę *globalną* efektów delokalizacji w cząsteczce, jest przy tym nieco bardziej wydajna obliczeniowo (co jednak widać wyraźnie dopiero gdy rozmiar układu sięga dziesiątek i setek atomów). Co ważne, różnica  $\Delta\text{EDDB}_{G/H}(r) = \text{EDDB}_G(r) - \text{EDDB}_H(r)$ , pozwala w szybki sposób zidentyfikować i zarazem skwantyfikować wszelkie wielowalencyjne oddziaływania angażujące atomy wodoru (wiązania wodorowe, dwuwodorowe, anagostyczne, itd.). W odróżnieniu od  $\text{EDDB}_G(r)$  i  $\text{EDDB}_H(r)$ , dwie kolejne funkcje przedstawione na Rysunku 1 można interpretować jako miary *lokalnej* aromatyczności cząsteczek (**H10**). W przypadku funkcji  $\text{EDDB}_F(r)$ ,  $\Omega_F$  zawiera wszystkie możliwe pary atomów danego fragmentu molekularnego (zwykle z wyłączeniem atomów wodoru) – w przypadku pojedynczego pierścienia 6-członowego (*6-membered ring*, 6MR) w naftalenie oznacza to  $6 \cdot 5 / 2 = 15$  par atomowych (tyle też liniowych kombinacji 2cBO jest analizowanych w ramach procedury BOP). Dla kontrastu, dokładnie 6 takich rzutowań jest potrzebnych do zdefiniowania funkcji  $\text{EDDB}_P(r)$ , która w ogólności została zaprojektowana do kwantyfikacji delokalizacji elektronowej wzdłuż wybranej ścieżki skoniugowanych wiązań. Różnica pomiędzy funkcją  $\text{EDDB}_F(r)$  i  $\text{EDDB}_P(r)$  polega zatem na tym, że ta pierwsza opisując delokalizację elektronów w danym fragmencie cząsteczki bierze pod uwagę nie tylko delokalizację kekulowską (wynikającą z rezonansu kowalencyjnych struktur z układem skoniugowanych wiązań po obwiedni pierścienia), lecz również delokalizację „przez pierścień” związaną z udziałem struktur dewarowskich i innych reprezentujących oddziaływania typu *through-*

*space*  $\pi$ - $\pi$  (**H10**). Funkcja  $EDDB_P(r)$  może być szczególnie użyteczna w wizualizacji i kwantyfikacji *lokalnej* aromatyczności w cząsteczkach dowolnego typu i w dowolnym stanie elektronowym (**H6**), ale pozwala ona również ilościowo ocenić np. efekty makrocyklicznej stabilizacji aromatycznej w giętkich porfirynach, niezależnie od ich rozmiarów i topologii. Każda ze zdefiniowanych funkcji EDDB może być w prosty sposób zdekomponowana na „warstwy” o określonej symetrii ( $\sigma$ ,  $\pi$  i wyższe) poprzez diagonalizację „macierzy gęstości” określonej równaniem (2). Otrzymane w ten sposób funkcje własne, zwane naturalnymi orbitalami dla wiązań zdelokalizowanych (*natural orbitals for bond delocalization*, NOBD), okazały się być wyjątkowo użyteczne w identyfikacji i ilościowej analizie delokalizacji w niepłaskich układach  $\pi$ -aromatycznych, gdyż w odróżnieniu od kanonicznych/KS MO, NOBD ściśle separują komponenty o różnej symetrii nawet w bardzo „skręconych” układach jak tzw. möbiusowsko-aromatyczne porfiryroidy, czy też w metalacyklach (**H9**, **H10**).

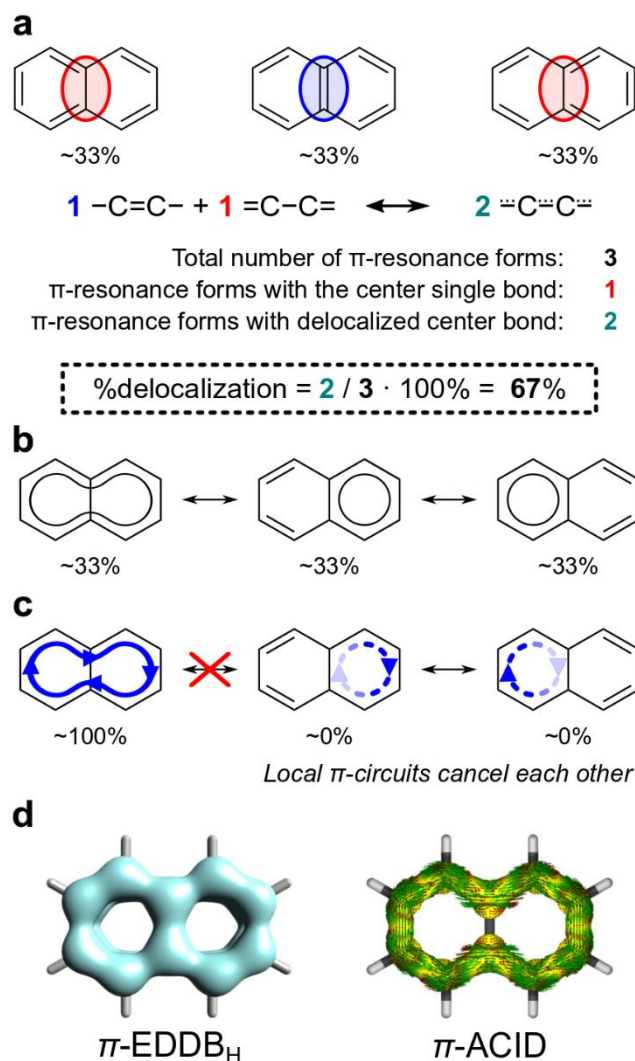
Należy podkreślić, że formalizm BOP, na którym oparta jest metoda EDDB, wiąże w sposób ścisły „chemiczny efekt” delokalizacji elektronowej, wynikający z superpozycji wielu struktur rezonansowych posiadających skoniugowane wiązania pojedyncze i podwójne, z matematycznym opisem w ramach którego rozwiązywane są *lokalne* zagadnienia własne operatorów rzędów poszczególnych wiązań, a rzut otrzymanych w ten sposób funkcji własnych na funkcję falową całej cząsteczki zapewnia interpretację funkcji  $EDDB_G(r)$  jako „warstwy” całkowitej, dokładnej (na danym poziomie teorii) gęstości 1-elektronowej,  $ED(r)$  (**H3**).

Ścisły związek funkcji  $EDDB_G(r)$  z aromatycznością zdefiniowaną w języku teorii rezonansu demonstrowane Rysunek 2, pochodzący z publikacji **H10**. Zakładając jednorodną dystrybucję kowalencyjnych form rezonansowych w naftalenie (co potwierdzają obliczenia m.in. metodą NBO-NRT), każde z 11 wiązań w cząsteczce naftalenu może być opisane jako układ  $\{\frac{2}{3} C-C + \frac{1}{3} C=C\}$  albo  $\{\frac{1}{3} C-C + \frac{2}{3} C=C\}$ ; przykładowo, wiązanie centralne jest typu pojedynczego w 2 formach rezonansowych i typu podwójnego w jednej formie, co daje  $\{\frac{2}{3} C-C + \frac{1}{3} C=C\}$ . Należy zauważyć, że superpozycja dowolnej pary struktur rezonansowych z Rysunku 2a prowadzi do alternatywnej reprezentacji Clara/Randicia, zgodnie z którą funkcja falowa opisana jest jednakowym udziałem dwóch form zawierających sekstet Clara i formy zawierającej  $\pi$ -elektronowy dektet. W nowej reprezentacji staje się oczywiste, że centralne wiązanie w naftalenie ma w 67% naturę wiązania *aromatycznego*, a w 33% wiązania *alifatycznego*; innymi słowy, efektywność delokalizacji  $\pi$ -elektronów „przez” to wiązanie wynosi 67%. Faktycznie, zarówno dane eksperymentalne jak i teoretyczne ujawniają nieco dłuższe wiązanie centralne w naftalenie,  $R_{CC} = 1.43\text{\AA}$ , w porównaniu do „idealnie aromatycznego” wiązania w benzenie,  $R_{CC} = 1.40\text{\AA}$ . Ten sam stopień delokalizacji otrzymujemy w przypadku czterech wiązań pomiędzy atomami w pozycjach  $\alpha$  i  $\beta$ , które można opisać jako układ  $\{\frac{1}{3} C-C + \frac{2}{3} C=C\}$ ; analogicznie, wspomniane wiązania mają w 67% procentach charakter *aromatyczny*, a w 33% charakter *olefiniczny* (długość tych wiązań,  $R_{CC} = 1.37\text{\AA}$ , jest faktycznie zauważalnie mniejsza w porównaniu do benzenu). Obliczenia  $\pi$ -komponenty funkcji  $EDDB_G(r)$  w naftalenie przewidują populację około  $6.5e$  zdelokalizowanych, a więc 65% wszystkich elektronów w chmurze  $\pi$ , co świetnie zgadza się z przewidywaniami teorii rezonansu (67%). Co więcej, dokładne obliczenia w ramach metody perturbacyjnej drugiego rzędu z użyciem naturalnych orbitali wiązań (NBO-SOPT) przewidują w przypadku naftalenu ok. 24 kcal/mol stabilizacji wynikającej z częściowej delokalizacji wiązań  $\pi$  w każdej ze struktur rezonansowych (**H10**). Innymi słowy, wszystkie 11 pozycji wiązań, wliczając to wiązanie centralne, charakteryzuje niemal ten sam wkład do stabilizacji aromatycznej cząsteczki naftalenu, która w przybliżeniu wynosi 24 kcal/mol. Warto zauważyć, że  $24 \text{ kcal/mol} / 0.65 \approx 37 \text{ kcal/mol}$ , co jest wartością bliską historycznej wartości ASE dla benzenu uzyskanej przez porównanie ciepła hydrogenacji (ok. 36

kcal/mol). Należy przy tej okazji podkreślić, że opis delokalizacji elektronowej w naftalenie wyłącznie poprzez struktury rezonansowe reprezentujące *migrujący*  $\pi$ -sextet Clara lub struktury reprezentujące  $\pi$ -dektet jest niepełny i może prowadzić do błędnych konkluzji. Co więcej, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, wyindukowane lokalne prądy związane z  $\pi$ -sextetem Clara w dużym stopniu znoszą się wzajemnie (przepływ prądu w chmurze  $\pi$  w centroidzie cząsteczki znika) faworyzując przy tym diatropowy prąd po obwiedni ( $\pi$ -dektet), przez co magnetyczne kryterium aromaticzności w sposób systematyczny pomija ważny wkład do stabilizacji rezonansowej całego układu. W większych układach tego typu, jak np. koronen, prowadzi to całkowicie fałszywej predykcji  $18\pi$  elektronowej (obwiedniowej) ścieżki koniugacyjnej jako najbardziej „aromatycznej” (publikacja w przygotowaniu we współpracy z grupami eksperymentalnymi z Exxonmobil i Brookhaven University).

Powyższy przykład pokazuje, że w ogólności związek pomiędzy delokalizacją i związaną z nią stabilizacją aromaticzną a ścieżkami prądów pierścieniowych wyindukowanych przez zewnętrzne pole magnetyczne nie jest ścisły i może się „zacierać” w przypadku topologicznie skomplikowanych struktur. Stąd też wyniki analiz opartych o prądy pierścieniowe w cząsteczkach (anty)aromatycznych winny być interpretowane z dużą ostrożnością, a konkluzje powinny zawsze być wsparte wynikami obliczeń wykorzystującymi inne niż magnetyczne kryteria aromaticzności. Tak niestety nie jest, a wnioskowanie o (anty)aromatyczności wyłącznie na podstawie wyników takich wielkości/map jak NICS, ACID (*anisotropy of the induced current density*), GIMIC (*gauge-including magnetically induced currents*), itp., stało się na przestrzeni ostatnich lat smutną rutyną (niestety, dotyczy to szczególnie artykułów publikowanych w czasopismach chemicznych o najwyższych współczynnikach oddziaływania).

Podsumowując, opracowana przeze mnie metoda EDDB umożliwia kwantyfikację i wizualizację elektronów zdelokalizowanych przez system wszystkich lub wybranych skoniugowanych wiązań chemicznych w cząsteczkach dowolnego typu i, w odróżnieniu od metod opartych o wyindukowane prądy pierścieniowe, EDDB jest globalną funkcją gęstości elektronowej i jako taka jest bezpośrednio związana z rezonansem chemicznym i jego strukturalnymi i energetycznymi konsekwencjami.



**Rysunek 2.** a) Efektywność delokalizacji elektronowej w naftalenie z teorii rezonansu; b) reprezentacja rezonansu chemicznego w notacji Clara; c) schematyczny opis efektu wzajemnego znoszenia się lokalnych prądów diatropowych w naftalenie; d) kontury obliczonych funkcji  $\pi$ -EEDB<sub>H</sub> i  $\pi$ -ACID dla naftalenu. Źródło: **H10**.



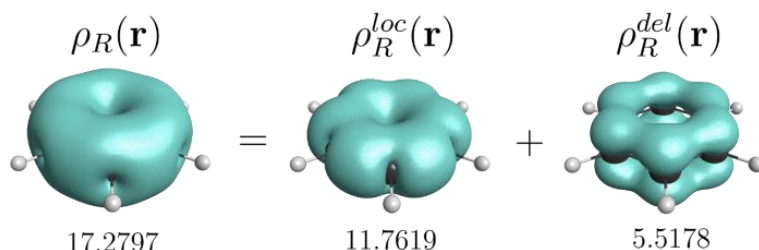
### 4.3. Zwężle omówienie cyklu prac H1-H10

Przedstawione poniżej dane naukometyczne pochodzą z bazy Google Scholar (dostęp 20.04.2021). Wskaźniki cytowań (*impact factor*, IF) dla wszystkich artykułów oraz ich wartości sumaryczne i średnie podane zostały wg danych Instytutu Filadelfijskiego na rok 2019. Autor korespondujący danej pracy oznaczony został symbolem  $\boxtimes$ ; autor wiodący w publikacji został podkreślony. Sumaryczny i średni współczynnik oddziaływania IF dla prac **H1-H9** wynoszą odpowiednio **22.622** i **2.514**, a całkowita liczba cytowań to **238** (bez autocytowań: **181**).

#### 4.3.1. Oryginalny artykuł naukowy H1

D.W. Szczepanik, $\boxtimes$  E.J. Zak, K. Dyduch, J. Mrozek, „*Electron delocalization index based on bond order orbitals*”, Chemical Physics Letters 593 (2014) 154–159. IF: **2.029**. MNiSW: **70**. Cytowania: **31**, bez autocytowań: **22**.

W pracy tej zaproponowałem nowy sposób kwantyfikacji efektu delokalizacji elektronowej w płaskich pierścieniach aromatycznych, bazujący na kryterium efektywności tworzenia liniowych kombinacji 2-centrowych orbitali sąsiadujących ze sobą wiązań chemicznych. Jest to pierwszy artykuł, w którym zarysowana została koncepcja rzutowania orbitali rzędów wiązań 2-centrowych na ich 3-centrowe odpowiedniki, pozwalająca w sposób ścisły powiązać ze sobą delokalizację wiązania chemicznego z analizą populacyjną pierwszego rzędu: uzyskana liczba (populacja) elektronowa odpowiada całce po tej warstwie gęstości elektronowej, która reprezentuje więcej niż jedną formę rezonansową.



**Rysunek 3.** Rozkład gęstości elektronowej powłoki walencyjnej cząsteczki benzenu na warstwy reprezentujące elektrony wiązań zlokalizowanych ( $\sim 11.8e$ ) oraz zdelokalizowanych w pierścieniu ( $R$ ) na skutek rezonansu chemicznego ( $\sim 5.5e$ ).

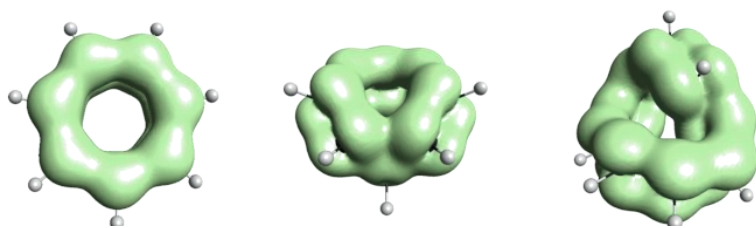
Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 70%: oryginalny pomysł, implementacja (pełne zaprogramowanie metody), obliczenia wstępne, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie manuskryptu, koordynacja. Studenci EJZ oraz KD wykonali pod moją opieką część obliczeń kwantowo-chemicznych; JM służył cennymi radami merytorycznymi, szczególnie w kontekście doboru układów testowych w obliczeniach, oraz pomógł w pracach edytorskich nad finalną wersją manuskryptu.

#### 4.3.2. Oryginalny artykuł naukowy H2

D.W. Szczepanik, $\boxtimes$  M. Andrzejak, K. Dyduch, E.J. Zak, M. Makowski, G. Mazur, J. Mrozek, „*A uniform approach to the description of multicenter bonding*”, Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 20514–20523. IF: **3.430**. MNiSW: **100**. Cytowania: **51**, bez autocytowań: **37**.

W pracy tej, koncepcja rzutowania 2-centrowych orbitali wiązań chemicznych na ich wielocentrowe odpowiedniki została przeze mnie rozwinięta i uogólniona w taki sposób, aby umożliwić ekstrakcję z całkowitej gęstości elektronowej tej jej warstwy, która opisuje elektrony zdelokalizowane niezależnie od topologii fragmentu oraz jego wielkości. Zaproponowana metoda gęstości elektronowej wiązań zdelokalizowanych (*electron density of delocalized bonds*, EDDB), wykorzystana została do analizy złożonych efektów delokalizacji elektronowej w mono- i policyklicznych węglowodorach

aromatycznych, wybranych metaloaromatycznych kompleksach oraz w układach charakteryzujących się atypową aromaticznością.



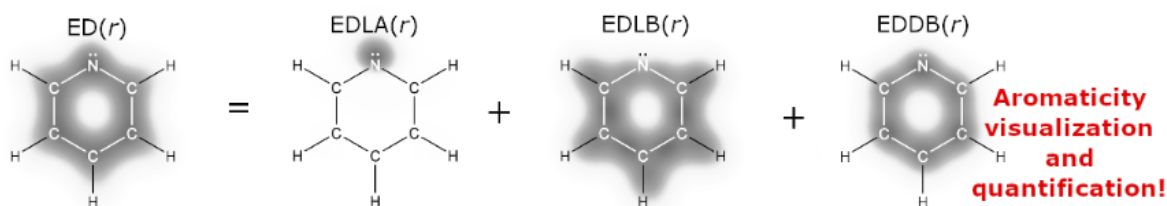
**Rysunek 4.** Gęstość elektronowa wiązań zdelokalizowanych (EDDB) w cząsteczkach o zróżnicowanej strukturze elektronicznej, topologii i typie koniugacji wiązań, takich jak pierścienie naładowane elektrycznie, homo-aromatyczne, mobiusowsko aromatyczne, itp.

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 60%: oryginalny pomysł, implementacja (pełne zaprogramowanie metody), obliczenia wstępne, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie rysunków i manuskryptu, koordynacja. Studenci EJZ oraz KD wykonali część obliczeń kwantowo-chemicznych oraz przygotowali wstępne ich opracowanie; pracownicy samodzielni, tj. MA, MM, GM i JM służyli cennymi radami merytorycznymi (szczególnie przy wyborze układów testowych i dyskusji uzyskanych wyników) oraz językowymi, oraz pomogli w pracach nad finalną wersją manuskryptu.

### 4.3.3. Oryginalny artykuł naukowy H3

D.W. Szczepanik, <sup>✉</sup> „A new perspective on quantifying electron localization and delocalization in molecular systems”, Computational and Theoretical Chemistry 1080 (2016) 33–37. IF: **1.605**. MNiSW: **40**. Cytowania: **26**, bez autocytowań: **19**.

W pracy tej, autorska metoda rzutowania orbitali 2-centrowych na ich wielocentrowe odpowiedniki została przeze mnie zmodyfikowana poprzez wprowadzenie dodatkowych rzutowań na przestrzeń zajętych kanonicznych orbitali molekularnych. Procedura ta pozwoliła pozbyć się problemu nieortogonalności wynikającego z rozwiązywania zagadnień własnych dla operatorów rzędów wiązań 2-centrowych niezależnie od siebie. W efekcie, nowy formalizm umożliwia ściśły rozkład całkowitej gęstości 1-elektronowej na warstwy reprezentujące (1) elektrony nieuczestniczące w wiązaniach (np. wolne pary, elektrony rdzenia, itd.), EDLA, (2) elektrony uwspólnione w typowych 2-centrowych wiązaniach lewisowskich, EDLB, oraz (3) elektrony zdelokalizowane pomiędzy różnymi wiązaniami chemicznymi, EDDB. Możliwości nowej metodologii zilustrowano na przykładzie cząsteczek benzenu, *s*-triazyny, borazyny oraz antracenu. Warto podkreślić, że unikalność nowej metody dekompozycji gęstości 1-elektronowej polega na tym, że nie dzieli ona cząsteczki na fragmenty molekularne (co zawsze prowadzi do niejednoznaczności wynikających z definicji wiązania chemicznego), a jedynie rozdziela gęstość elektronową ze względu na typ uwspólniania elektronów (funkcje EDLA, EDLB, oraz EDDB mają zatem globalny charakter). Wkład własny w powstanie pracy wynosi 100%.

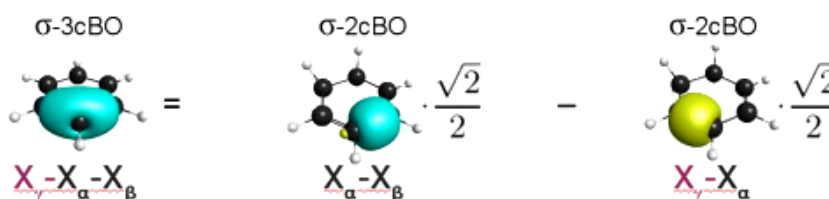


**Rysunek 5.** Ścisły rozkład gęstości elektronowej powłoki walencyjnej pirydyny na warstwy EDLA, EDLB i EDDB.

#### 4.3.4. Oryginalny artykuł naukowy H4

D.W. Szczepanik, <sup>✉</sup> „On the three-center orbital projection formalism within the electron density of delocalized bonds method”, Computational and Theoretical Chemistry 1100 (2017), 13–17. IF: **1.605**. MNiSW: **40**. Cytowania: **12**, bez autocytowań: **6**.

W pracy tej zbadalem alternatywny schemat rzutowania orbitali rzędów wiązań 3-centrowych na 2-centrowe uwzględniający oddziaływania mostkowe (*through-bridge*) oraz przez przestrzeń (*through-space*), prowadzący do znacznej redukcji „nadmiarowych elektronów” pojawiających się w analizie populacyjnej elektronów zdelokalizowanych w naładowanych cząsteczkach. Nowa technika została zaimplementowana oraz przetestowana z wykorzystaniem dwóch zestawów cząsteczek: (1) naładowanych węglowodorów cyklicznych oraz (2) zestawu 25 zróżnicowanych cząsteczek (hetero)aromatycznych. Wkład własny w powstanie pracy wynosi 100%.

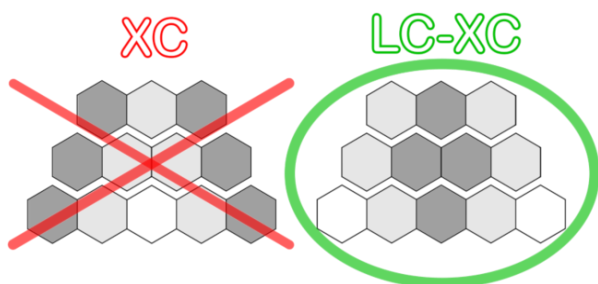


Rysunek 6. Nowy schemat rzutowania orbitali 3-centrowych na ich 2-centrowe odpowiedniki w formalizmie BOP.

#### 4.3.5. Oryginalny artykuł naukowy H5

D.W. Szczepanik, <sup>✉</sup> M. Solà, M. Andrzejak, B. Pawełek, J. Dominikowska, M. Kukułka, K. Dyduch, T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, „The role of the long-range exchange corrections in the description of electron delocalization in aromatic species”, Journal of Computational Chemistry 38 (2017) 1640–1654. IF: **2.976**. MNiSW: **100**. Cytowania: **37**, bez autocytowań: **29**.


W pracy tej zbadano na ile adekwatny jest opis globalny i lokalny pierścieni aromatycznych za pomocą metody EDDB dla przybliżonych macierzy gęstości uzyskanych w ramach metody DFT z użyciem różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych (XC). Wyniki analizy EDDB porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą indeksów aromatyczności wg kryteriów: magnetycznego (NICS i jego odmiany), geometrycznego (HOMA), energetycznego ( $H_{RCP}$ ) oraz wybranych deskryptorów delokalizacji elektronowej, tj.  $I_R$ , MCI, KMCI, FLU, PDI, ATI. Przeprowadzone badania ujawniły, że opis wielocentrowej delokalizacji elektronowej w cząsteczkach na poziomie metody DFT wymaga wykorzystania funkcjonałów korelacyjno-wymiennych z poprawkami na dużych odległościach, co jak dotąd było bardzo rzadką praktyką. Chociaż popularny funkcjonał hybrydowy B3LYP bardzo dobrze przybliża geometrie eksperymentalne molekuł (a więc nadaje się do obliczeń np. indeksów typu HOMA), może prowadzić do jakościowo błędnej ewaluacji aromatyczności lokalnej wg kryteriów elektronowych w cząsteczkach wielopierścieniowych.



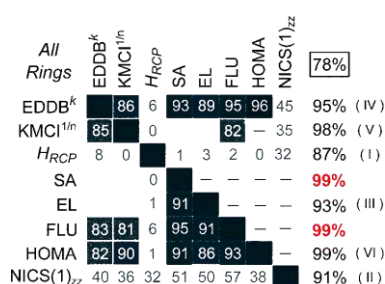
Rysunek 7. W przypadku wielopierścieniowych cząsteczek aromatycznych, obliczenia DFT oparte na lokalnych funkcjonałach korelacyjno-wymiennych bez poprawek daleko-zasięgowych, takich jak np. popularny funkcjonał B3LYP, w sposób systematyczny przeszacowują *lokalną aromatyczność* poszczególnych pierścieni, co szczególnie widać na przykładzie liniowych acenów.

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 50%: oryginalny pomysł, wykonanie obliczeń wstępnych i części obliczeń docelowych, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie manuskryptu i jego rewizji, koordynacja. Doktoranci JD, BP, MK i KD wykonali część obliczeń kwantowo-chemicznych (w tym wybranych indeksów aromatyczności) oraz przygotowali materiały do SI; pracownicy samodzielni służyli wiedzą ekspercką, cennymi radami merytorycznymi (szczególnie w zakresie doboru cząsteczek do analizy oraz dyskusji uzyskanych wyników), oraz uczestniczyli w pracach nad finalną wersją manuskryptu.

#### 4.3.6. Oryginalny artykuł naukowy H6

D.W. Szczepanik,  M. Andrzejak, J. Dominikowska, B. Pawełek, T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, M. Solà, „The electron density of delocalized bonds (EDDB) applied for quantifying aromaticity”, Physical Chemistry Chemical Physics 19 (2017) 28970–28981. IF: **3.430**. MNiSW: **100**. Cytowania: **39**, bez autocytowań: **31**.


W pracy tej zaproponowałem nowy indeks kwantyfikujący elektronową delokalizację w pierścieniu aromatycznym, bazujący na metodzie EDDB, mający stanowić alternatywę dla popularnych indeksów takich jak NICS, HOMA, PDI, FLU, czy MCI oraz wolny od wielu wad jakie posiadają wspomniane indeksy. Przeprowadzono analizę korelacyjną i czynnikową EDDB z 15 wybranymi indeksami aromatyczności, wykorzystując zróżnicowane zestawy testowych molekuł. Dodatkowo, dokonano kompleksowej analizy porównawczej EDDB z indeksami wielocentrowymi MCI i KMCI na układach testowych takich jak np. „zdeformowany” benzen. Sprawdzono jak EDDB i KMCI opisują zmiany trendu aromatyczności w przebiegu reakcji trimeryzacji acetylenu oraz reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera, oraz jaki wpływ na opis delokalizacji elektronowej przez EDDB i KMCI mają rozmiar pierścienia, aromatycznego, obecność heteroatomu, itd. Wyniki ujawniły 100% zgodność przewidywań aromatyczności nowo-zaproponowanego indeksu z indeksem MCI/KMCI, który w wielu sytuacjach cierpi niedostatki wynikające z niestabilności numerycznej oraz jest nieporównywalnie bardziej kosztowny obliczeniowo: obliczenie indeksu MCI dla pierścienia 10-członowego może zająć nawet kilka/kilkanaście godzin, podczas gdy indeks oparty na metodach EDDB<sub>F</sub> i EDDB<sub>P</sub> jest obliczany w ułamku sekundy niezależnie od wielkości pierścienia.



**Rysunek 8.** Szczegółowa analiza porównawcza z innymi, popularnymi indeksami aromatyczności chemicznej ujawniła, że metoda EDDB w dalece bardziej uniwersalny sposób opisuje efekty delokalizacji elektronowej, a przewidywania EDDB w pełni zgadzają się z przewidywaniami indeksu MCI, którego obliczenie jest nieporównywalnie bardziej kosztowne obliczeniowo.

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 60%: oryginalny pomysł, obliczenia wstępne, przygotowanie geometrii równowagowych wszystkich analizowanych cząsteczek chemicznych, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie manuskryptu, koordynacja. Studenci JD i BP wykonali część obliczeń dla niektórych indeksów oraz przygotowali materiały do SI; pracownicy samodzielni służyli wiedzą ekspercką, cennymi radami merytorycznymi oraz językowymi, pomogli w zaprojektowaniu zestawu cząsteczek testowych oraz interpretacji wyników analizy czynnikowej, a także uczestniczyli w pracach edytorskich nad finalną wersją manuskryptu.

### 4.3.7. Oryginalny artykuł naukowy H7

D.W. Szczepanik,  M. Solà, T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, M. Andrzejak, B. Pawelek, J. Dominikowska, M. Kukulka, K. Dyduch, „Aromaticity of acenes: the model of migrating  $\pi$ -circuits”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 13430–13436. IF: **3.430**. MNiSW: **100**. Cytowania: **17**, bez autocytowań: **14**.


W pracy tej zaproponowałem uogólnienie modelu „wędrującego sekstetu Clara” wykorzystywanego w opisie lokalnej aromaticzności cząsteczek wielopierścieniowych, a w szczególności liniowych acenów. Poprzez rozważenie możliwości migracji większych  $\pi$ -cykli (naftacykli, antracykli, itd.) udało się wyjaśnić przyczyny rozbieżności pojawiających się w opisie tego typu układów (tzw. „problem antracenu”), a także lepiej zrozumieć zależność pomiędzy aromaticznym charakterem gęstości elektronowej fragmentu cząsteczki wielopierścieniowej a przesunięciami częstości obserwowanymi eksperymentalnie w bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych.



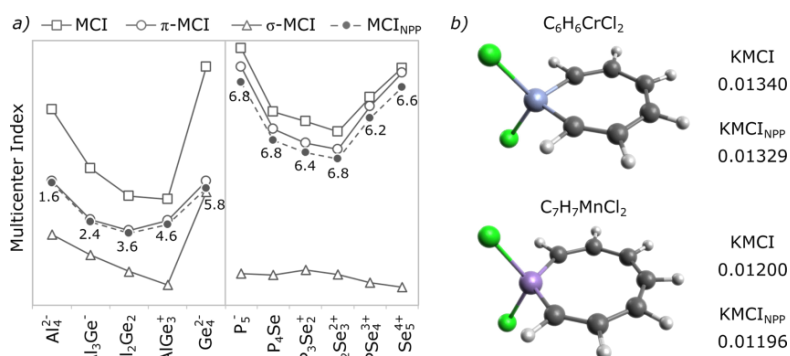
**Rysunek 9.** W przeciwieństwie do modelu „wędrującego  $\pi$ -sektetu” zaproponowanego oryginalnie przez Clara, rozszerzony model dopuszczający migrację większych  $\pi$ -cykli umożliwia ściśle ilościową predykcję *lokalnej aromaticzności* w acenach, zgodną z danymi eksperymentalnymi (i.e. XR, NMR, *nc*-AFM, etc.).

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 50%: oryginalny pomysł, wykonanie większości obliczeń, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie manuskryptu, koordynacja. Pozostali współautorzy wykonali część obliczeń dla niektórych indeksów aromaticzności, z których tylko część została wykorzystana w pracy (doktoranci, tj. BP, JD, MK, oraz KD), służyli cennymi radami merytorycznymi oraz językowymi, udostępnili zasoby obliczeniowe oraz uczestniczyli w pracach nad finalną wersją manuskryptu.

### 4.3.8. Oryginalny artykuł naukowy H8



D.W. Szczepanik,  „A simple alternative for the pseudo- $\pi$  method”, *International Journal of Quantum Chemistry* 118 (2018) e25696. IF: **1.747**. MNiSW: **70**. Cytowania: **5**, bez autocytowań: **4**.

W pracy tej zaproponowałem oryginalną metodę obliczania wielocentrowego indeksu delokalizacji elektronowej (a także dowolnej wielkości 1-elektronowej dla cząsteczki  $\pi$ -aromatycznej), NPP, która oferuje dokładność na poziomie *ab initio* przy kosztach obliczeniowych na poziomie metody Hückla. Metoda NPP stanowi alternatywę dla zaproponowanej w literaturze metody pseudo- $\pi$ , która posiada szereg wad, takich jak konieczność wykonywania obliczeń dwukrotnie (raz w oryginalnej bazie orbitali atomowych, kolejny raz w bazie podstawowej atomu wodoru), wymóg planarności pierścienia, ograniczona stosowalność (tylko węglowodory aromaticzne bez heteroatomów czy atomów metali), wielkość pierścienia/ścieżki ograniczona do 12-14 atomów, itd. Metoda NPP jest wolna od tych wad, a w połączeniu z metodą EDDB umożliwia zautomatyzowaną analizę ścieżek delokalizacji elektronowej w układach o dowolnym rozmiarze i topologii; obecna implementacja umożliwia obliczanie delokalizacji na ścieżkach do 10 tys. atomów. Wkład własny w powstanie pracy wynosi 100%.

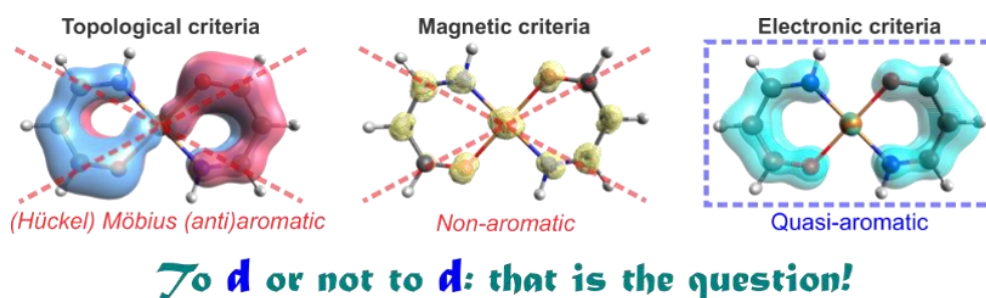


**Rysunek 10.** Formalizm NPP umożliwia obliczenie  $\pi$ -składowej indeksu wielocentrowej delokalizacji elektronowej z bardzo dobrą dokładnością i przy nieporównywalnie niższym koszcie obliczeniowym; np. 1-wątkowe obliczenia indeksu KMCI dla C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>MnCl<sub>2</sub> zajmują 3-15 min (zależnie od bazy funkcyjnej), a NPP obniża ten czas do ok 0.05 s (niezależnie od bazy czy poziomu teorii).

### 4.3.9. Oryginalny artykuł naukowy H9

D.W. Szczepanik,  M. Solà,  „Electron delocalization in planar metallacycles: Hückel or Möbius aromatic?”, *ChemistryOpen* 8 (2019) 219–227. IF: **2.370**. MNiSW: **70**. Cytowania: **21**, bez autocytaowań: **19**.



W pracy tej zaproponowałem metodę fragmentacji i orbitalowej dekompozycji funkcji EDDB<sub>F</sub>(*r*) do zbadania złożonych efektów delokalizacji elektronowej w aromatycznych metalacyklach. Uzyskane wyniki pokazały, że wbrew powszechnej opinii oraz kryteriom jakościowym sformułowanym przez Maukscha i Tsogoyeva, rodzaj topologii d-koniugacji metalu przejściowego nie zależy od liczby elektronów  $\pi$  w układzie, a od liczby  $\pi$ -skoniugowanych atomów tworzących pierścień, a maksymalny udział każdego z atomów w cyklicznej  $\pi$ -delokalizacji nie może być większy niż  $\sim 1$  elektron; innymi słowy, efekt kooperatywności w wielocentrowym współdzieleniu  $\pi$ -elektronów w pierścieniu aromatycznym metalacyklu wymusza pewien rodzaj „rywalizacji” pomiędzy koniugacją typu Hückla lub Craig-Möbiusa, angażującą różne orbitale *nd* metalu przejściowego. Uzyskane wyniki pozwoliły podzielić metalacykle ze względu na rolę metalu w delokalizacji na 4 grupy: hücklowsko aromatyczne (głównie 6-członowe pierścienie), möbiusowsko aromatyczne (głównie 8-członowe pierścienie), hybrydy aromatyczne typu Hückel-Möbius (głównie 7-członowe pierścienie) oraz quasi-aromatyczne (wybrane układy mono- i policykliczne zawierające takie metale jak Cu, Cd czy Zn).



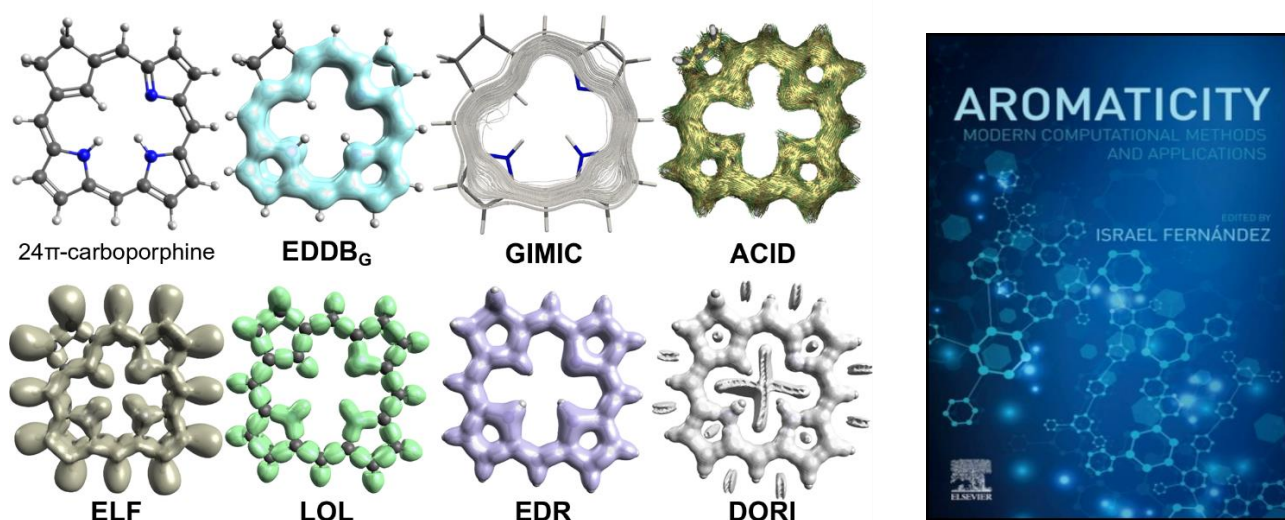
**Rysunek 11.** Metoda EDDB szczególnie sprawdza się tam, gdzie zawodzą kryteria strukturalne, magnetyczne, czy reguły jakościowe oparte o topologię i zliczanie  $\pi$ -elektronów w pierścieniu.

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na **80%**: oryginalny pomysł, wykonanie wszystkich obliczeń, analiza i opracowanie wyników, przygotowanie manuskryptu i jego rewizji. MS zaprosił mnie do publikacji w specjalnym wydaniu tematycznym *ChemistryOpen*, służył cennymi radami merytorycznymi (w szczególności pomógł w identyfikacji quasi-aromatycznego motywu w metalacyklach zawierających atom miedzi(I)), oraz pomógł w pracy edytorskiej nad ostateczną wersją manuskryptu.

### 4.3.10. Rozdział monograficzny H10

D.W. Szczepanik,  M. Solà,  „The electron density of delocalized bonds (EDDB) as a measure of local and global aromaticity”; w: I. Fernandez (ed.) „Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications”, Elsevier, 2021, Rozdział 8, strony 259–283. IF: **0.000**. MNiSW: **50**. Cytowania: **0**, bez autocytoowań: **0**.

W pracy tej streszczone zostały najważniejsze założenia teoretyczne leżące u podstaw autorskiej metody elektronowej gęstości wiązań zdelokalizowanych (**H1-H4**), wraz z jej późniejszymi modyfikacjami (artykuł *open-access* na zaproszenie *Chemistry-Methods*, w przygotowaniu). Zaprezentowano wyniki analiz porównawczych (**H5-H7**) oraz krótko omówiono możliwości nowej metody dekompozycji EDDB na fragmenty molekularne i przyczynki orbitalowe (**H9**). Zaprezentowane zostały również niepublikowane wcześniej wyniki analizy porównawczej różnych funkcji gęstości elektronowej zaproponowanych w literaturze to wizualizacji delokalizacji elektronowej w cząsteczkach aromatycznych. Praca zawiera także zwięzły tutorial umożliwiający „szybki start” osobom zainteresowanym wykorzystaniem metody EDDB.



Rysunek 12. 24 $\pi$ -elektronowa karboporfina w obrazach funkcji EDDB, GIMIC, ACID, ELF, LOL, EDR i DORI.

Wkład własny w powstanie pracy oceniam na 90%: praca w całości napisana przeze mnie. MS zaprosił mnie do wspólnej publikacji rozdziału monograficznego, służył cennymi radami praktycznymi w kontekście doboru materiału oraz pomagał w pracy edytorskiej nad ostateczną wersją manuskryptu.

### 4.4. Metoda EDDB w literaturze naukowej

W ciągu dwóch ostatnich lat opublikowano kilkadziesiąt prac (w tym w najlepszych czasopismach chemicznych takich jak *Nat. Chem.*, *Angewandte*, *JACS*, *ACR*, itd.), w których użyto metody EDDB do analizy struktury rezonansowej i delokalizacji elektronowej nowych cząsteczek aromatycznych; w większości, prace te powstały bez mojego udziału jako współautora, lecz z oficjalnymi podziękowaniami za wkład w powstanie manuskryptu i jego merytoryczną ocenę. W tym samym czasie, udało mi się opublikować w roli współautora kilka prac aplikacyjnych w prestiżowych czasopismach, jak np. *Chem. Sci.* czy *Chem. Comm.* Na szczególną uwagę zasługuje tutaj praca **P31** z jesieni 2020 roku, w której wykazaliśmy wspólnie z grupą Prof. M. Soli (Uniwersytet w Gironie) oraz grupą Prof. J. Zhu (Uniwersytet w Xiamen), wykorzystując zaawansowane metody teoretyczne – w tym metodę

EDDB, możliwość istnienia tzw. bairdowskiej aromaticzności w klastrach metalicznych. Praca ta została zauważona m.in. w magazynie ChemistryWorld, a obecnie ma status „hot article” (w ciągu zaledwie kilku miesięcy od publikacji praca była cytowana już kilkanaście razy, a wzmiankowana kilkadziesiąt, wliczając news w CW). W innej ważnej pracy z początku 2021 roku, **P32**, w tym samym składzie uzupełnionym o grupę Prof. A. Muñoz-Castro (Universidad Autónoma de Chile), pokazaliśmy w obliczeniach teoretycznych z wykorzystaniem m.in. metody EDDB, że nawet fulereny z defektami strukturalnymi niszczącymi lokalną koniugację wiązań mogą wciąż zachowywać w wysokim stopniu swój aromaticzny charakter; praca ta w ciągu 2 miesięcy od publikacji została już zacytowana 5-krotnie. W końcu, w pracy **P33** z marca 2021 roku, wespół z grupą Prof. H. Ottosona (Uniwersytet w Uppsali) i grupą Prof. H. Bronsteina (Uniwersytet Cambridge) pokazaliśmy m.in., że zmiana paradygmatu w badaniu struktury elektronowej i właściwości cząsteczek aromaticznych, jaką niesie ze sobą metoda EDDB, może okazać się kluczowa w kontekście zrozumienia natury wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach organicznych wykorzystywanych m.in. w projektowaniu materiałów dla elektroniki molekularnej; praca była wzmiankowana już kilkadziesiąt razy (nie licząc preprintów, dostępnych od końca ubiegłego roku). Na koniec warto wspomnieć, że w sumie 7 powstałych z moim udziałem prac wykorzystujących metodę EDDB (tj. **P15**, **P22**, **P24**, **P25**, **P27**, **P29**, **P34**) opublikowano w ścisłej współpracy z eksperymentalistami (2 kolejne prace są w recenzji, a w sumie 4 w przygotowaniu). Chociaż wyniki obliczeń uzyskane metodą EDDB były kluczowe dla większości z tych prac (szczególnie **P22**, gdzie dzięki EDDB odkryto motyw tzw. möbiusowskiej quasi-aromaticzności w kompleksach kadmu), nie przyczyniły się one w istotny sposób do rozwoju samej metody i dlatego publikacje te nie zostały uwzględnione w cyklu habilitacyjnym.

#### 4.5. Czym jest, a czym nie jest metoda EDDB

Podsumowując, EDDB jest obecnie jedyną znaną metodą, która w sposób ścisły (na danym poziomie teorii) opisuje delokalizację elektronową wynikającą z superpozycji struktur rezonansowych „budujących” funkcję falową cząsteczki. A zatem, EDDB kwantyfikuje bezpośrednią przyczynę stabilizacji aromaticznej, nie zaś jej pośrednie manifestacje, jak zanik alternacji wiązań skoniugowanych, anomalne przesunięcia chemiczne, itd. Ścisły związek z teorią rezonansu oraz fakt, że EDDB jest globalną funkcją całkowitej gęstości elektronowej (tj. dobrze zdefiniowanej wielkości fizycznej), stanowi o jej przewadze nad niezwykle popularnymi metodami opartymi o wyindukowane w zewnętrznym polu magnetycznym prądy pierścieniowe, które, pomimo związku z eksperymentalnie mierzalnymi wielkościami (jak np. przesunięcia chemiczne), bardzo wybiórczo opisują „delokalizację” elektronów (a właściwie prąd gęstości elektronowej) związaną głównie z frontalnymi 2- lub 4-elektronowymi wirtualnymi wzbudzeniami, przez co przy bardziej złożonych topologiach ich związek z faktycznym efektem stabilizacji rezonansowej zanika. Należy podkreślić przy tym, że EDDB nie jest kolejnym indeksem aromaticzności, a uniwersalną metodą umożliwiającą diagnostykę i kwantyfikację delokalizacji elektronowej, która cechuje zdecydowaną większość znanych cząsteczek organicznych (i nie tylko), oraz w różnym stopniu determinuje ich strukturę i właściwości. W szczególności, EDDB nie odpowiada na pytanie, czy dana molekula jest (anty)aromaticzna, czy też nie; przy ogromnej liczbie wprowadzonych do literatury rodzajów aromaticzności oraz sposobów jej identyfikacji/kwantyfikacji, pytanie takie pozostaje z natury czysto akademickim, a wartość ewentualnej odpowiedzi w kontekście realnego wpływu (de)stabilizacji rezonansowej na strukturę i właściwości cząsteczki często bywa tylko pozorna (choć z pewnością zwiększa atrakcyjność publikacyjną pracy).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> R. Hoffmann, „The Many Guises of Aromaticity”, *Am. Sci.* **103** (2015) 18.



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

Główną dziedziną mojej działalności naukowej jest chemia matematyczna, uczenie maszynowe i rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej. W trakcie studiów magisterskich i doktoranckich zajmowałem się przede wszystkim pierwszą z tych gałęzi, a w szczególności zastosowaniem teorii informacji do opisu struktury elektronowej cząsteczek chemicznych. W swojej pracy doktorskiej pt. „*Probabilistyczne modele wiązania chemicznego w przestrzeniach funkcyjnych*” badałem własności bayesowskiego opisu struktury elektronowej i reaktywności cząsteczek, bazującego na teorii homogenicznych łańcuchów Markowa oraz tzw. orbitalowej teorii komunikacyjnej. Mój wieloletni opiekun naukowy, mentor i promotor pracy magisterskiej i doktorskiej Prof. J. Mrozek już na początku naszej współpracy dał mi pełną swobodę w wyborze tematyki badawczej i kierunku, w jakich rozwijałem swoje zainteresowania naukowe. W konsekwencji, spośród w sumie 16 prac opublikowanych wspólnie z promotorem (**M1**, **P1-P14**, **P18**), występuję jako wiodący oraz korespondujący autor w 14 z nich (**P1-P4**, **P6-P14**, **P18**); część z tych prac opublikowanych zostało w wysoce specjalistycznych czasopismach o stosunkowo niskim współczynniku oddziaływania (jak np. *Journal of Mathematical Chemistry*) i były jak dotąd cytowane 307 razy (GoogleScholar, dostęp 20.04.2021).

Za najważniejsze osiągnięcie w okresie doktoratu uważam zaproponowaną przeze mnie nową metodę obliczania współczynnika korelacji wiązań chemicznych (tj. wielkości, która dostarcza informacji o tym jaki wpływ na konkretne wiązania chemiczne w cząsteczce ma powstawanie/zrywanie innych wiązań), który stanowi niezwykle użyteczne narzędzie w przewidywaniu produktów reakcji chemicznych czy identyfikacji słabych, lokalnych oddziaływań niekowalencyjnych (**P8**). Wykorzystanie algebry kanałów komunikacyjnych Shannona oraz tzw. zredukowanych prawdopodobieństw komunikacji stanów w czteroatomowych homogenicznych łańcuchach Markowa do oceny wzajemnej „korelacji” populacji elektronowych wiązań w cząsteczce pozwoliło zmniejszyć całkowity koszt obliczeniowy wspomnianego współczynnika korelacji wiązań o 3-4 rzędy wielkości w stosunku do jego definicji opartej na kowariantnej kaskadzie operatorów ładunków i rzędów wiązań, zaproponowanej oryginalnie przez Prof. W.A. Goddarda III.<sup>3</sup> Opracowany przeze mnie alternatywny współczynnik korelacji wiązań chemicznych został wykorzystany m.in. do wyjaśnienia problemu lokalnego/globalnego (de)stabilizującego wpływu wiązania dwuwodorowego na strukturę cząsteczki bifenyli, godząc ze sobą sprzeczne wyniki obliczeń innych badaczy (**P8**, kolejny artykuł rozszerzający tę tematykę jest w przygotowaniu we współpracy m.in. z Prof. M.P. Mitorajem).

Bezpośrednio po obronie pracy doktorskiej zostałem zatrudniony na etacie inżynierjno-technicznym w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego; było to częściowo podyktowane przewlekłą chorobą, która w tym okresie w znacznym stopniu ograniczyła moją naukową aktywność i mobilność. W trakcie pierwszych lat pracy opracowałem podstawy teoretyczne i dokonałem częściowej implementacji metody EDDB (w szczególności wariantu EDDB<sub>G</sub>), będącej podstawą zgłaszanego osiągnięcia naukowego. Owe osiągnięcie badawcze już na samym początku spotkało się z uznaniem środowiska naukowego (praca **H2** zyskała bardzo pochlebne recenzje: “*An excellent step forward in the analysis and study of electron delocalization features. Probably the most important in*

<sup>3</sup> T. Yamasaki, W.A. Goddard III, “Correlation Analysis of Chemical Bonds”, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2919.

*the last 20 years*”, “*The EDDB method may become a tool of reference in the field of aromaticity measurements. If so, the impact could be enormous*”, itp.) i zapoczątkowało współpracę m.in. z:

- grupą obliczeniową „DiMoCaT” kierowaną przez Prof. M. Solé (Uniwersytet w Gironie) – którą od 2016 roku wizytowałem w sumie 14 razy (89 dni) i której członkiem byłem 4-krotnie w ramach stypendiów wyjazdowych finansowanych przez Rząd Katalonii (3 miesiące), Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (12 miesięcy) czy Komisję Europejską (24+2 miesiące), a owocami tej współpracy jest jak dotąd kilkanaście wspólnych publikacji oraz jeden rozdział monograficzny;
- grupą obliczeniową Prof. H. Ottossona (Uniwersytet w Uppsala) oraz grupą eksperymentalną Dr. H. Bronsteina (Uniwersytet Cambridge) – z którymi współpracuję od 2018 roku w ramach badań nad nowymi materiałami m.in. dla rozszczepienia singletowego;
- grupami eksperymentalnymi Dr. P. Zahla (Uniwersytet Brookhaven) oraz Dr. Y. Zhanga (ExxonMobil) – z którymi współpracuję od 2018 roku w ramach badań nad wyjaśnieniem struktury obrazów policyklicznych i makrocyklicznych cząsteczek aromatycznych pozyskanych metodą bezkontaktowej mikroskopii sił atomowych;
- grupą obliczeniową Prof. J. Zhu (Uniwersytet w Xiamen) – z którą współpracuję od 2019 roku w ramach badań nad bairdowską i tzw. adaptacyjną aromaticznością związków metaloorganicznych,

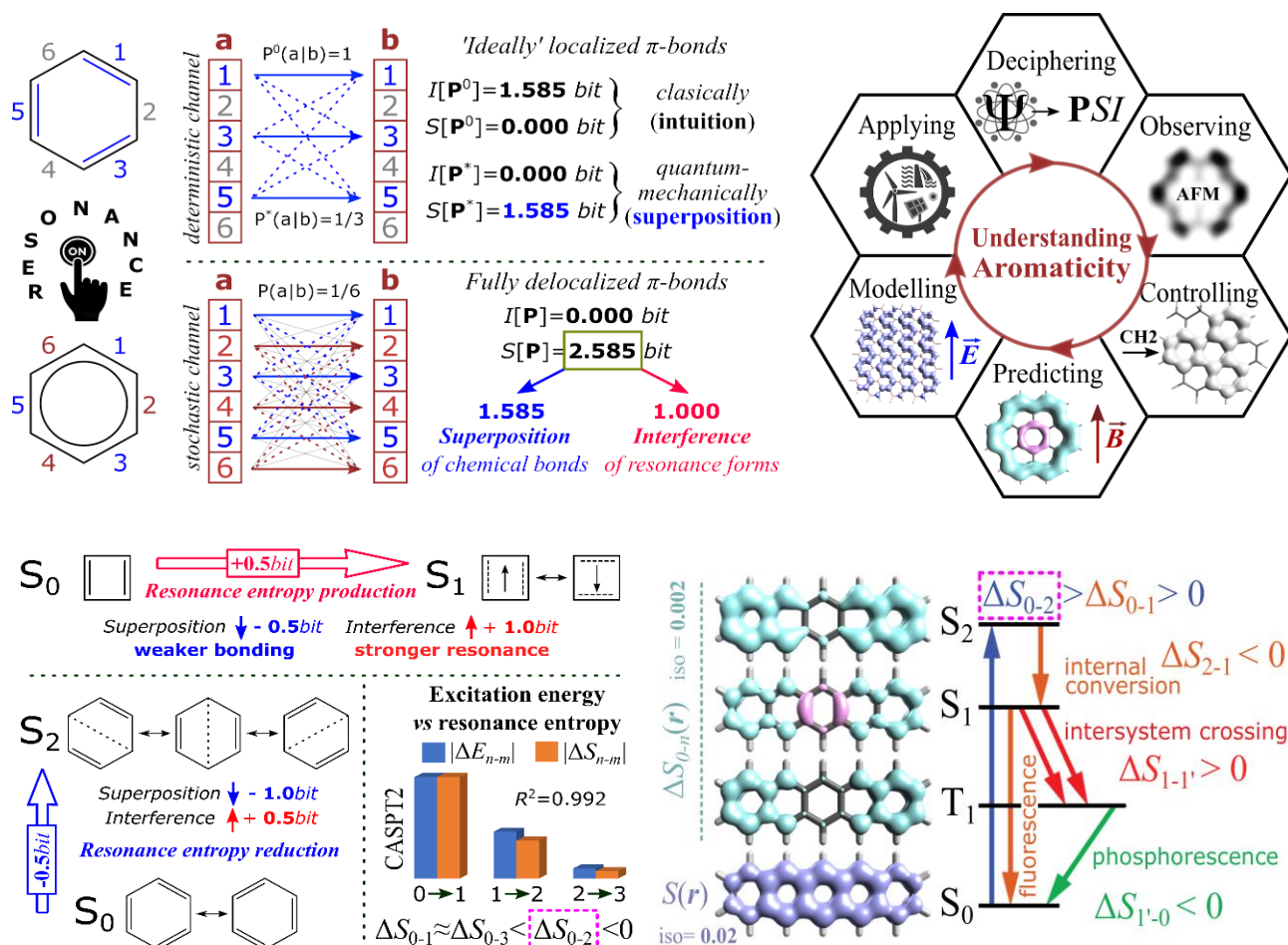
a także rodzimymi naukowcami, wliczając Prof. T.M. Krygowskiego (Uniwersytet Warszawski, laureat nagrody FNP za swój wkład w badania nad aromaticznością chemiczną, współpraca od 2017), Prof. H. Szatyłowicz (Politechnika Warszawska, współpraca od 2017), Prof. M.P. Mitoraja (Uniwersytet Jagielloński, współpraca od 2017), Dr J. Dominikowską (Uniwersytet Łódzki, współpraca od 2017) czy GawełGroup (IChO PAN, Warszawa, współpraca od 2020).

W okresie od 2016 do 2021 roku kierowałem w sumie 4 niezależnymi – jak chodzi o cele badawcze – projektami naukowymi, na których fundusze pozyskałem w drodze konkursu: NCN Sonata IX (36 miesięcy), H2020 HPC-Europa3 (3 miesiące, miniprojekt), H2020 MSCA-IF (24 miesiące), oraz NAWA Bekker (12 miesięcy), a które bezpośrednio lub pośrednio związane były z rozwojem nowych metodologii i technik obliczeniowych bazujących na podejściu EDDB i ich praktycznymi zastosowaniami. Za swoje dotychczasowe osiągnięcia naukowe po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk chemicznych otrzymałem m.in. stypendium START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (2015), dwa stypendia wyjazdowe ufundowane przez Rząd Katalonii (2015–2016) oraz Komisję Europejską (2016–2017), stypendium indywidualne Marii Skłodowskiej-Curie Komisji Europejskiej (2018–2020), stypendium MNiSW dla młodych wybitnych naukowców (2018–2021), oraz stypendium Bekkera Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (2020–2021). Byłem także kilkakrotnie zapraszany przez ośrodki badawcze w kraju i za granicą do wygłoszenia wykładu, a w 2018 roku jako jeden z ok. 50 specjalistów z całego świata (w tym laureatów nagrody Nobla) zostałem zaproszony do wzięcia udziału w kongresie IUPAC w Meksyku poświęconemu uaktualnieniu definicji aromaticzności chemicznej. Aktualnie aplikuję o dwa granty badawcze, „*Electrons move in mysterious (path)ways: from monocycles to nanorings*” (NCN Opus) oraz „*The information-entropy origins of molecular aromaticity*” (NCN Sonata Bis), w których zaplanowałem ścisłą współpracę z m.in. grupami eksperymentalnymi Dr. P. Zahla (Uniwersytet Brookhaven, USA) oraz Dr. Y. Zhanga (ExxonMobil, USA), a także grupą eksperymentalną Dr. H. Bronsteina (Uniwersytet Cambridge, UK); zostałem

również zgłoszony jako zewnętrzny wykonawca we wnioskach projektowych Prof. M. Soli na Uniwersytecie w Gironie, Hiszpania, oraz Dr. P. Zahla na Uniwersytecie w Brookhaven, USA. W związku z tym ostatnim, przygotowuję także aplikację o stypendium wyjazdowe w ramach programu Polsko-Amerykańskiej Komisji Fulbrighta. W najbliższych latach planuję również ubiegać się o grant *ERC Consolidator* na sfinansowanie badań nad modelami sieci neuronowych automatyzujących projektowanie materiałów dla elektroniki molekularnej w oparciu o oryginalnie zaproponowaną przeze mnie (w recenzowanym właśnie projekcie Sonata Bis X) tzw. *zasadę ekstremalnej entropii rezonansowej* dla wzbudzeń elektronowych w cząsteczkach organicznych:



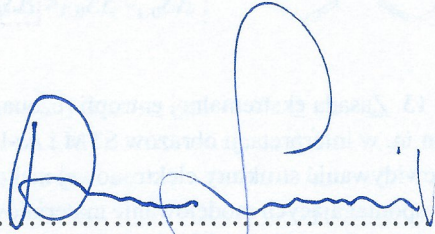
*The most distinguished feature of aromatic compounds is their ability to counterbalance 'destructive' effects of the electron excitations on the ground-state system of  $\pi$ -conjugated bonds by redistribution of resonance forms in such a way that maximizes the resonance-entropy production or minimizes the resonance-entropy loss to preserve as much information contained in their  $\pi$ -systems as possible.* □



**Rysunek 13.** Zasadę ekstremalnej entropii rezonansowej dla związków organicznych (ZEERO) może znaleźć zastosowanie m.in. w interpretacji obrazów STM i *nc*-HRAFM, kontrolowaniu przebiegu reakcji (hiper)homodesmotycznych, przewidywaniu struktury elektronicznej nisko-leżących stanów wzbudzonych, czy w projektowaniu sieci neuronowych wspomagających modelowanie materiałów o zadanych właściwościach transportowych i optycznych. W proponowanym projekcie (NCN Sonata Bis) implementacja ZEERO będzie oparta na technice rzutowej pomiędzy orbitalami wiązań (eBOP), analogicznej do tej, wykorzystanej w sformułowaniu metody elektronicznej gęstości wiązań zdelokalizowanych (EDDB).

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

W okresie studiów doktorskich prowadziłem kursy: „*Podstawy chemii kwantowej*” (60h, zajęcia dla II roku kierunku Chemia, laboratorium komputerowe), „*Technologia Informacyjna*” (210h, zajęcia dla I roku kierunku Chemia, laboratorium komputerowe), oraz „*Informatyka*” (30h, zajęcia dla I roku kierunku Ochrona Środowiska, ćwiczenia). W okresie studiów doktorskich z fizyki teoretycznej (2017–2018, przerwanych w związku z wyjazdem na staż naukowy H2020 MSCA-IF) prowadziłem kurs „*Podstawy fizyki: Termodynamika MS*” (30h, zajęcia dla 1 roku kierunku Fizyka, ćwiczenia). Z uwagi na charakter zatrudnienia (etat inżyniersko-techniczny), w latach 2014–2019 nie prowadziłem zajęć ze studentami na swoim macierzystym wydziale. Od momentu zatrudnienia na etacie adiunkta w październiku 2020 roku, prowadziłem następujące kursy: „*Chemia teoretyczna*” (90h, zajęcia dla I roku kierunku Chemia studia II stopnia, konwersatorium), „*Podstawy chemii kwantowej i modelowania molekularnego*” (60h, zajęcia dla II roku kierunku Chemia Medyczna, laboratorium), „*Technologia informacyjna*” (60h, zajęcia dla I roku kierunku Chemia Medyczna, laboratorium). W kolejnym roku akademickim planuję również poprowadzić wykład monograficzny dotyczący pojęcia aromaticzności, a także zastosowań teorii informacji oraz sieci neuronowych w chemii kwantowej. Choć, ze względu na dotychczasową formę zatrudnienia nigdy nie sprawowałem formalnie opieki naukowej nad studentami i doktorantami, to w swoich projektach badawczych kierowałem pracą doktorantów i postdoków zarówno w Polsce (BP, JD, KD, MK, EJZ – współautorów prac **H1**, **H2**, **H5-H7**), jak i zagranicą (DC, SE, WZ – współautorów prac **P29-P33**).



.....

Podpis wnioskodawcy