

AUTOREFERAT

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Magnetyczny Rezonans Jądrowy  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$   
prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej

**dr Włodzimierz Makulski**

Pracownia Spektroskopii NMR  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski



Warszawa, luty 2016

## Spis treści

1. Dane osobowe.....	3
1.1 Imię i nazwisko.....	3
1.2 Dyplomy i stopnie naukowe.....	4
1.3 Dotychczasowe zatrudnienie.....	4
1.4 Dorobek naukowy.....	4
2. Najważniejsze osiągnięcia naukowe.....	5
2.1 Spis publikacji wykonanych przed uzyskaniem doktoratu.....	5
2.2 Spis publikacji stanowiących podstawę pracy habilitacyjnej wraz z oceną wkładu habilitanta.....	5
2.3 Spis innych publikacji wykonanych po uzyskaniu stopnia doktora.....	8
2.4 Doniesienia konferencyjne.....	12
3. Przebieg pracy naukowej.....	17
3.1 Tematyka badawcza w okresie do uzyskania doktoratu.....	17
3.2 Tematyka badawcza w okresie po uzyskaniu doktoratu.....	17
3.3 Omówienie jednotematycznego cyklu prac wchodzących w zakres habilitacji.....	19
4. Nagrody, staże krajowe i zagraniczne, stypendia, szkolenia.....	47
5. Udział w projektach naukowych.....	47
6. Działalność naukowo-dydaktyczna i organizacyjna.....	48
7. Działalność społeczna.....	49

## **1 Dane osobowe**

### **1.1 Imię i nazwisko**

Włodzimierz Makulski

Data urodzenia	20.06.1952
Miejsce urodzenia	Wrocław
Obywatelstwo	polskie
Adres zamieszkania	ul. Królowej Marysieńki 24 02-954 Warszawa
Miejsce pracy	Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii ul. Pasteura 1 02-093 Warszawa
Stanowisko	starszy wykładowca
Dowód osobisty	AIX 427071
PESEL	520 620 027 53
E-mail	<a href="mailto:wmakul@chem.uw.edu.pl">wmakul@chem.uw.edu.pl</a>
Tel.(praca)	(22) 552 63 46
Tel.(prywatny)	(22) 651 88 74, 662 381 225

## 1.2 Dyplomy i stopnie naukowe

Tytuł magistra otrzymałem 11.06.1976.

Pracę magisterską pt. *Radioliza i fotoliza nadfioletem próżniowym gazowego butenu-1* wykonałem w Pracowni Radiochemii i Chemii Radiacyjnej Wydziału Chemii UW pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Sobkowskiego.

Stopień doktora uzyskałem 23.02.1983.

Rozprawę doktorską zatytułowaną *Radioliza gazowego propylenu* wykonałem pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Sobkowskiego.

## 1.3 Dotychczasowe zatrudnienie

01.10.1976..... zatrudnienie na etacie stażysty asystenta w Wydziale Chemii UW

05.07.1976 - 30.09.1977.....służba wojskowa w Szkole Oficerów Rezerwy w Krakowie

01.10.1977 - 30.09.1981.....studia doktoranckie w Wydziale Chemii UW

01.10.1981.....zatrudnienie na etacie inżynierjno-technicznym w Wydziale Chemii UW

01.05.1985.....zatrudnienie na etacie naukowo-technicznym w Wydziale Chemii UW

06.09.1985 - 06.09.1986 asystent profesor w Wydziale Nauk Przyrodniczych w Uniwersytecie Quebec-Kanada

01.10.1994 - 30.09.2005.....zatrudnienie na etacie adiunkta w Wydziale Chemii UW

01.10.2005 - obecnie...zatrudnienie na etacie starszego wykładowcy w Wydziale Chemii UW

## 1.4 Dorobek naukowy

Łącznie 51 prac opublikowanych w piśmiennictwie chemicznym o zasięgu międzynarodowym.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora – 44 prace.

Sumaryczny IF wszystkich prac: 73.550

Sumaryczny IF prac stanowiących podstawę habilitacji: 20.296 (1.561 na jedną pracę).

Całkowita liczba cytowań: 427, bez autocytowań: 353 na dzień 04.02.2016 (wg. Web of Science).

Liczba cytowań prac stanowiących podstawę habilitacji: 176 (13.54 na jedną pracę).

Index Hirscha: 14 (wg Web of Science).

Udział w doniesieniach w postaci komunikatów-posterów na konferencjach polskich i zagranicznych: 40.

## 2 Najważniejsze osiągnięcia naukowe

### 2.1 Spis publikacji wykonanych przed uzyskaniem doktoratu

P.1 J.Niedzielski, W.Makulski, J.Gawłowski

*Gas phase photolysis of 1-butene at 147 nm (8.4eV)*

J.Photochem., **9** (1978) 519.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu doświadczeń fotolitycznych, analizie chromatograficznej produktów, zestawieniu wyników w formie tabelarycznej (udział procentowy:33).

P.2 J.Niedzielski, W.Makulski, H.Zuchmantowicz, J.Gawłowski

*Gamma-radiolysis of butene-1 in the gas phase*

Nukleonika , **24** (1979) 1169.

Mój wkład do tej publikacji polegał na zaplanowaniu doświadczeń, ich przeprowadzeniu i interpretacji uzyskanych wyników (udział procentowy: 25).

P.3 J.Gawłowski, W.Makulski, J.Niedzielski

*Addition of hot hydrogen atoms to propylene and dissociation of excited n-propyl radicals*

Nukleonika , **25** (1980) 1517.

Mój wkład do tej pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu całej części eksperymentalnej, zestawieniu i interpretacji uzyskanych rezultatów (udział procentowy: 33).

P.4 J.Niedzielski, W.Makulski, J.Gawłowski,

*Gas phase photolysis of propylene at 8.4 and 10.0 eV*

J.Photochem., **19** (1982)123.

Mój wkład do powyższej publikacji polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu doświadczeń oraz wykonaniu interpretacji uzyskanych wyników (udział procentowy: 33).

P.5 W.Makulski, J.Gawłowski, J.Niedzielski

*Dissociation of propylene excited by the impact of low-energy electrons in the gas phase*

J.Phys.Chem., **85** (1981) 2950.

Mój wkład do powyższej pracy polegał na przetestowaniu komory radiacyjnej oraz wykonaniu całej części doświadczalnej wraz ze wstępną interpretacją wyników (udział procentowy: 50).

P.6 J.Niedzielski, J.Gawłowski, W.Makulski

*Reaction of vinyl radicals with propylene in the gas phase*

React.Kinet.Catal.Lett.,**18** (1981) 271.

Mój wkład do tej publikacji polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu części eksperymentalnej pracy (udział procentowy: 33).

### 2.2 Spis publikacji stanowiących podstawę pracy habilitacyjnej wraz z oceną wkładu habilitanta

Q.7 K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski

*A comparison of the experimental and ab initio values of the <sup>17</sup>O NMR chemical shifts in the carbonyl group*

J.Magn.Reson., **27** (1997) 139.

IF=2.510

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu części doświadczalnej pracy, wykonaniu jej opisu oraz korekty końcowej manuskryptu (udział procentowy: 33).

Q.8 K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski, J.Vaara

*Rovibrationally averaged nuclear shielding constants in COS*

J.Magn.Reson., **135** (1998) 444.

IF=2.257

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu doświadczeń i opisu części eksperymentalnej oraz wykonaniu graficznego podsumowania wyników (udział procentowy: 20).

Q.9 M.Wilczek, W.Makulski, K.Jackowski

*<sup>33</sup>S NMR gas-to-solution shifts for sulfur hexafluoride*

Mol.Phys.Rep., **29** (2000) 180.

IF=0.0

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentów, wykonaniu próbek do pomiaru i dobraniu parametrów rejestracyjnych widm MRJ. Zrobiłem korektę maszynopisu przed wysłaniem do publikacji (udział procentowy: 35).

Q.10 W.Makulski, K.Jackowski

*Density-dependent <sup>17</sup>O magnetic shielding in the gas phase*

Chem.Phys.Lett., **341**(2001) 369.

IF=2.364

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zebraniu literatury przedmiotu, zaplanowaniu doświadczeń, wykonaniu części eksperymentalnej, wykonaniu części graficznej pracy, tabelarycznym zestawieniu wyników i przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu (udział procentowy: 60).

Q.11 K.Jackowski, M.Wilczek, W.Makulski, W.Koźmiński

*Effects of intermolecular interactions on the <sup>33</sup>S magnetic shielding in gaseous SF<sub>6</sub>*

J.Phys.Chem.A, **106** (2002) 2829.

IF=2.630

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zebraniu literatury przedmiotu pracy, wykonaniu większej części eksperymentów, uczestnictwie w dyskusji uzyskanych rezultatów (udział procentowy: 20).

Q.12 K.Jackowski, A.Leś, W.Makulski, K.Woźniak

*Influence of intermolecular interactions on nuclear magnetic shielding constants of OCS*

Pol.J.Chem., **76** (2002) 575.

IF=0.533

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu badań, wykonaniu pomiarów oraz korekcie manuskryptu przed wysłaniem do publikacji (udział procentowy: 45).

Q.13 K.Jackowski, W.Makulski, W.Koźmiński

*An improved <sup>33</sup>S nuclear magnetic shielding scale from the gas phase study of OCS*

Magn.Reson.Chem., **40** (2002) 563.

IF=0.895

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w wykonaniu części doświadczalnej, analizie błędów eksperymentalnych oraz przygotowaniu grafiki podsumowującej wyniki (udział procentowy: 35).

Q.14 W.Makulski, K.Jackowski

*The <sup>17</sup>O nuclear magnetic shielding scale from gas phase measurements*

J.Mol.Struct., **651-653** (2003) 265.

IF=0.907

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zebraniu piśmiennictwa, wykonaniu wszystkich doświadczeń i pomiarów technikami MRJ, wykonaniu opisu części eksperymentalnej oraz przeprowadzeniu analizy otrzymanych wyników (udział procentowy: 60)

Q.15 W.Makulski, K.Jackowski

*<sup>17</sup>O and <sup>33</sup>S NMR studies of sulfur dioxide and sulfur trioxide*

J.Mol.Struct., **704** (2004) 219.

IF=1.200

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części eksperymentalnej; byłem odpowiedzialny za opracowanie wyników oraz wykonanie wstępnej wersji manuskryptu; przygotowałem odpowiedzi dla recenzentów i korespondencję z wydawcą (udział procentowy: 70).

Q.16 W.Makulski

*Multinuclear magnetic resonance studies of gaseous and liquid dimethyl ethers*

J.Mol.Struct., **744-747** (2005) 439.

IF=1.440

Q.17 A.Antušek, K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski, M.Wilczek

*Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra*

Chem.Phys.Lett., **411**(2005) 111.

IF=2.438

Mój wkład w realizację tej pracy polegał na wykonaniu większości doświadczeń, w tym pomiarów spektroskopowych rezonansu <sup>17</sup>O i <sup>33</sup>S MRJ oraz udziale w interpretacji uzyskanych rezultatów (udział procentowy: 20).

Q.18 W.Makulski

*<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>17</sup>O nuclear magnetic shieldings of methanol and its deuterated isotopomers from the gas phase measurements*

J.Mol.Struct., **872** (2008) 81.

I.F.=1.594

Q.19 W.Makulski, A.Tulewicz, A.Leś

*<sup>17</sup>O and <sup>33</sup>S nuclear magnetic shielding of sulfur trioxides from the experimental measurements and theoretical calculations*

Magn.Res.Chem., **52** (2014) 106-110.

I.F.=1.528

Praca powstała z mojej inspiracji. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu części eksperymentalnej. Wykonałem rysunki do publikacji, przygotowałem wstępną wersję manuskryptu i jego ostateczną korektę. Prowadziłem korespondencję z recenzentami i wydawcą publikacji (udział procentowy: 40).

Kopie wymienionych powyżej prac zostały zebrane w załączniku 3.

Oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstaniu poszczególnych publikacji zostały zamieszczone w załączniku 4.

### 2.3 Spis innych publikacji wykonanych po uzyskaniu stopnia doktora

R.20 A.Janowski, J.Rzeszotarska, W.Makulski, J.Ranachowski,

*Investigations of the luminescence of n-alkenylcarbazoles and their charge-transfer complexes with 2,4,7-trinitro-9-fluorenone and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane*

J.Luminescence, **31&32** (1984) 535.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu części eksperymentalnej (mój udział określam na 25%).

R.21 W.Makulski, G.J.Collin,

*High-pressure photochemistry of alkenes. 4. The 184.9-nm photolysis of cyclopentene*

J.Phys.Chem., **91** (1987) 708.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu części eksperymentalnej wraz z jej wstępnym opisem (50%).

R.22 H.Deslauriers, W.Makulski, G.J.Collin,

*The  $\alpha(C-C)/\beta(C-H)$  ratio of the primary processes in the 184.9 nm photolysis of gaseous cis- and trans-2-butene*

Can.J.Chem., **65** (1987)1631.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu pracy eksperymentalnej, udziale w wykonaniu doświadczeń i napisaniu wstępnej wersji tekstu (33%).

R.23 G.J.Collin., H.Deslauriers, W.Makulski

*La photochimie des alkenes sous haute pression V: L'irradiation des cyclopentene et cyclohexene au voisinage de leur seuil d'absorption et en presence d'oxygene*

J.Photochem., **39** (1987) 1.

Mój udział w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentów i ich wykonaniu (33%).

R.24 A.Chmielewski, J.Żurakowska-Orszgh, W.Makulski

*Zastosowanie spektroskopii  $^{13}C$ -NMR z transformacją Fouriera do badania struktury kopolimerów winylowych*

Polimery, **39** (1994) 142.

Mój udział polegał na zaplanowaniu eksperymentów NMR i ich wykonaniu (20%).

R.25 K.Jackowski, W.Makulski, Z.Trenkner-Olejniczak

*Effects of intermolecular interactions on the  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{14}N$  NMR chemical shifts of N,N-Dimethylformamide dissolved in mono substituted benzenes*

Bull.Pol.Acad.Sci.Chem., **48** (2000) 81.

I.F.=0.00

Mój udział polegał na zaplanowaniu eksperymentów, udziale w ich przeprowadzeniu, wykonaniu analizy wyników i korekcie tekstu przed złożeniem do druku (33%).

R.26 J.Jaroszewska-Manaj, J.Oszczapowicz, W.Makulski

*Amidynes.Part 41.Effects of substitution at the amidino carbon atom and at the iminonitrogen atom on the preferred configuration at the C=N bond in the  $^{13}C$  NMR spectra of N1,N1-dimethyl-N2-alkylamidines*

J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 2, (2001) 1186.



I.F.=1.837

Mój udział polegał na zaplanowaniu pomiarów NMR i ich przeprowadzeniu oraz korekcie tekstu przed wysłaniem do publikacji (33%).

R.27 W.Makulski,

*Isotope effects on the  $^{19}\text{F}$  NMR chemical shifts in sulfur hexafluoride*

Mol.Phys.Rep., **33** (2001) 82.

R.28 K.Jackowski, M.Kubiszewski, W.Makulski

*$^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  nuclear shielding and spin-spin coupling in gaseous fluoromethane- $d_3$ ,*

J.Mol.Structure, **614** (2002) 267.

I.F.=1.122

Mój udział polegał na zaplanowaniu eksperymentów, udział w ich przeprowadzeniu i korekcie tekstu przed wysłaniem do publikacji (33%).

R.29 M.Kubiszewski, W.Makulski, K.Jackowski

*Intermolecular effects on spin-spin coupling and magnetic shielding constants in gaseous difluoromethane*

J.Mol.Structure, **704** (2004) 211.

I.F.=1.200

Mój udział polegał na zaplanowaniu eksperymentów, udział w ich przeprowadzeniu i korekcie tekstu przed wysłaniem do publikacji (33%).

R.30 E.Wielogórska, W.Makulski, W.Koźmiński, K.Jackowski

*$^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic shielding and spin-spin coupling in gaseous  $^{15}\text{N}$ -enriched methylamine*

J.Mol.Structure, **704** (2004) 305.

I.F.=1.200

Mój udział w pracy polegał na uczestnictwie w planowaniu pracy, uczestnictwie w wykonaniu części eksperymentalnej i korekcie ostatecznej wersji manuskryptu (25%).

R.31 M.Kubiszewski, W.Makulski, K.Jackowski

*$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  nuclear magnetic shielding and spin-spin coupling in gaseous trifluoromethane*

J.Mol.Structure, **737** (2004) 7.

I.F.=1.200

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na doborze parametrów doświadczalnych, opisie części doświadczalnej oraz ostatecznej korekcie maszynopisu (33%).

R.32 W.Makulski, M.Wilczek

*Nuclear magnetic shielding and indirect spin-spin coupling constants in cyclopropane. Gaseous and liquid NMR measurements*

Pol.J.Chem., **80** (2006) 1055.

I.F.=0.491

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu ampuł do pomiaru NMR, napisaniu manuskryptu oraz korespondencji z redakcją czasopisma (60%).

- R.33 E.Maciąga, W.Makulski, K.Jackowski, B.Blicharska  
*Multinuclear NMR studies of gaseous and liquid sevoflurane*  
J.Mol.Struct. **785** (2006) 139.  
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na doborze parametrów doświadczalnych, opisie części doświadczalnej oraz ostatecznej korekcie maszynopisu (25%).  
I.F.=1.495
- R.34 W.Makulski, K.Jackowski, A.Antušek, M.Jaszuński  
*Gas-phase NMR measurements, absolute shielding scales, and magnetic dipole moments of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{73}\text{Ge}$  nuclei*  
J.Phys.Chem.A., **110** (2006) 11462.  
I.F.=3.047  
Mój udział w pracy polegał na wykonaniu wszystkich pomiarów oraz korekcie maszynopisu (20%).
- R.35 W.Makulski,  
*An  $^2\text{H(D)}$  isotope shift in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of water in gaseous environment of fluoromethanes*  
J.Mol.Struct., **839** (2006) 90.  
I.F.=1.495
- R.36 W.Makulski, M.Kubiszewski  
 *$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic shielding in gaseous and liquid propene*  
Pol.J.Chem., **82** (2008) 1457.  
I.F.=0.518  
Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, udziale w wykonaniu części doświadczalnej, napisaniu maszynopisu i prowadzeniu korespondencji z redakcją (60%).
- R.37 A. Antušek, D.Kędziera, K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski  
*Indirect spin-spin coupling constants in  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  and  $\text{GeH}_4$  – Gas-phase NMR experiment and ab initio calculations*  
Chem, Phys., **352** (2008) 320.  
I.F.=1.961  
Mój udział w pracy polegał na wykonaniu pomiarów NMR, opracowaniu części wyników oraz przedstawienia ich w postaci graficznej (20%).
- R.38 K.Jackowski, W.Makulski, A.Szyprowska, A.Antušek, M.Jaszuński, J.Jusélius  
*NMR shielding constants in  $\text{BF}_3$  and magnetic dipole moments of  $^{10}\text{B}$  and  $^{11}\text{B}$  nuclei*  
J.Chem.Phys., **130** (2009) 044309.  
I.F.=3.093  
Mój udział w pracy polegał na uczestnictwie w planowaniu pracy, wykonaniu części eksperymentalnej i przygotowaniu wstępnej wersji manuskryptu (20%).
- R.39 K.Jackowski, W.Makulski, A.Szyprowska, A.Antušek, M.Jaszuński  
*Temperature dependence of the  $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$  spin-spin coupling in the  $\text{BF}_3$  molecule*  
Magn.Reson.Chem., **47** (2009) 857.  
I.F.=1.612

Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu eksperymentów, uczestnictwie w pomiarach, analizie wyników oraz korekcie maszynopisu (20%).

R.40 K.Jackowski, W.Makulski

*<sup>13</sup>C shielding scale for MAS NMR spectroscopy*

Magn.Reson.Chem., **49** (2011) 600.

I.F.=1.437

Mój wkład do powyższej pracy polegał na wykonaniu części pomiarów, analizie wyników i korekcie tekstu końcowego (50%).

R.41 P.Lantto, K.Jackowski, W.Makulski, M.Olejniczak, M.Jaszuński

*NMR shielding constants in PH<sub>3</sub>, absolute shielding scale and the nuclear magnetic moment of <sup>31</sup>P*

J.Phys.Chem.A, **115** (2011) 10617.

I.F.=2.946

Mój wkład do tej pracy polegał na wykonaniu części eksperymentalnej oraz opracowaniu wyników (20%).

R.42 W.Makulski, A.Szyprowska, K.Jackowski

*Precise determination of the <sup>13</sup>C nuclear magnetic moment from <sup>13</sup>C, <sup>3</sup>He and <sup>1</sup>H NMR measurements in the gas phase*

Chem.Phys.Lett., **511** (2011) 224.

I.F.=2.337

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, doborze parametrów pomiarowych, opracowaniu wyników, napisaniu wersji wstępnej manuskryptu oraz korespondencji z redakcją (33%).

R.43 M.Jaszuński, A.Antušek, P.Garbacz, K.Jackowski, W.Makulski, M.Wilczek

*The determination of accurate nuclear magnetic dipole moments and direct measurement of NMR shielding constants*

Prog. NMR Spectroscopy, **67** (2012) 49-63.

I.F.=6.022

Mój udział w tej pracy polegał na wykonaniu doświadczeń i uczestnictwie w opracowaniu wyników (15%).

R.44 W.Makulski

*Tetramethyltin study by NMR Spectroscopy in the gas and liquid phase*

J.Mol.Struct., **1017** (2012) 45.

I.F.=1.404

R.45 W.Makulski

*<sup>19</sup>F and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic shielding and spin-spin coupling constants in silicon tetrafluoride and hexafluorodisiloxane in the gaseous state*

J.Mol.Struct., **1036** (2013) 168.

I.F.=1.599

R.46 P.Garbacz, K.Jackowski, W.Makulski, R.E.Wasylishen

*Nuclear magnetic shielding for hydrogen in selected isolated molecules*

J.Phys.Chem.A, **116** (2012) 11896.

I.F.=2.771

Mój udział polegał na wykonaniu większej części eksperymentu, analizie i opracowaniu wyników w postaci graficznej (25%).

R.47 M.Jaszuński, M.Repisky, T.B.Demissie, S.Komorovsky, E.Malkin, K.Ruud, P.Garbacz, K.Jackowski, W.Makulski

*Spin-rotation and NMR shielding constants in HCl*

J.Chem.Phys., **139** (2013) 234302-1-6.

I.F.=3.122

Praca powstała z mojej inspiracji. Mój współudział w tej pracy polegał na wykonaniu ampuł gazowych oraz doboru parametrów spektralnych. Dokonałem końcowej korekty tekstu (15%).

R.48 R.B.Nazarski, W.Makulski

*NMR gas phase studies and precise DFT calculations of indirect  $^1J(^{13}C, ^1H)$  spin-spin couplings in the methyl group of tetramethyl compounds*

Chem.Phys.Phys.Chem., **16** (2014) 15699.

I.F.=4.493

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części doświadczalnej oraz zredagowaniu pierwszej części manuskryptu (40 %).

R.49 W.Makulski

*$^{83}Kr$  nuclear magnetic moment in terms of that of  $^3He$*

Magn.Reson.Chem., **52** (2014) 430-434.

I.F.=1.179

R.50 P.Garbacz, W.Makulski, M.Jaszuński

*The NMR spin-spin coupling constant  $^1J(PH)$  in an isolated  $PH_3$  molecule*

Chem.Phys.Phys.Chem., **16** (2014) 21559.

I.F.=4.493

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu części pomiarowej oraz częściowej redakcji manuskryptu (33%).

R.51 W.Makulski

*$^{129}Xe$  and  $^{131}Xe$  nuclear magnetic dipole moments from gas phase NMR spectra*

Magn.Reson.Chem., **53** (2015) 273-279.

I.F.=1.179

## 2.4 Doniesienia konferencyjne

S.1 M.Skarżyński, W.Makulski

*Badanie ekstraktów węgla brunatnego metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jąder  $^1H$  i  $^{13}C$  wysokiej rozdzielczości*

XV Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetycznego Rezonansu jądrowego i jego Zastosowań, Kraków 1-2.12.1983.

S.2 W.Makulski, E.Zakrzewski

*Wyznaczanie bariery energetycznej zahamowanej rotacji wokół wiązania C-N w cząsteczce N,N-dimetyloformamidu w rozpuszczalnikach aromatycznych*

XXIV Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy i jego Zastosowania, Kraków 1-2.12.1991.

S.3 A.Chmielewski, J.Żurakowska-Orszagh, W.Makulski  
*Zastosowanie spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR do oceny stopnia przemienności kopolimerów: S/MA, S/MMA, MS/MA, MS/MMA*

XXVI Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy i jego Zastosowania, Kraków 1-2.12.1993.

S.4 A.Chmielewski, W.Makulski, J.Żurakowska-Orszagh  
*Badania porównawcze reaktywności monomerów winylowych z zastosowaniem spektroskopii NMR*

XXVII Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań, Kraków 1-2.12.1994.

S.5 G.J.Collin, W.Makulski  
*Photolyse du cyclopentene gazeux a 184.9 nm*  
54 Congres de l'ACFAS, Montreal, Kanada 12-16.05.1986.

S.6 G.J.Collin, W.Makulski, G.De Mare  
*The ring contraction of cyclic olefins to yield vinylcycloalkanes*  
69 Kongres Chemii Kanadyjskiej, Saskatoon, Saskatchewan, Kanada, 1-4.06.1986

S.7 W.Makulski, Z.Trenkner-Olejniczak, M.Kwiecień, K.Jackowski  
*Molecular association of N,N-dimethylformamide in liquid solvents studied by the  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  NMR chemical shifts*, 17 Konferencja Rezonansu Magnetycznego i Struktury Materii, Gosen, Niemcy, 28-30.09.1995.

S.8 J.Jaroszewska-Manaj, J.Oszczapowicz, W.Makulski  
 *$^{13}\text{C}$  NMR spectra of trisubstituted amidines*  
Symposium nt.: Zastosowań Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w Chemii i Dziedzinach Pokrewnych, Warszawa, 9-11.06.1999.

S.9 W.Makulski  
*Efekty izotopowe w przesunięciu chemicznym  $^{19}\text{F}$  NMR sześćciofluorku siarki*  
XXXIII Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań, Kraków 4-5.12.2000.

S.10 M.Wilczek, W.Makulski, W.Koźmiński, K.Jackowski  
*Wpływ oddziaływań międzymolekularnych w fazie gazowej na przesunięcia chemiczne  $^{33}\text{S}$  NMR sześćciofluorku siarki*  
XXXIII Ogólnopolskie Seminarium nt.: Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań, Kraków 4-5.12.2000.

S.11 W.Makulski, K.Jackowski

*<sup>17</sup>O nuclear magnetic shielding scale from gas phase studies*

EUCMOS-2002, Villeneuve d'Ascq, Francja, 1-6.09.2002.

S.12 W.Makulski, K.Jackowski

*<sup>17</sup>O and <sup>33</sup>S NMR studies of sulfur dioxide and sulfur trioxide*

VII EUCMOS, Wrocław-Lądek Zdrój, wrzesień 2003.

S.13 W.Makulski

*Multinuclear magnetic resonance studies of gaseous and liquid dimethyl ethers*

EUCMOS-2004, Kraków, 6-10.09.2004.

S.14 E.Maciąga, W.Makulski, K.Jackowski, B.Blicharska

*<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>19</sup>F NMR studies of gaseous and liquid sevoflurane*

XXXVII Ogólnopolskie seminarium nt.: Magnetycznego rezonansu jądrowego i jego zastosowań, Kraków, 1-2.12.2004.

S.15 E.Maciąga, W.Makulski, K.Jackowski, B.Blicharska

*Multinuclear gas and liquid NMR studies of anesthetics*

Szkoła MRJ Ampere XIII, Zakopane, 5-10.06.2005.

S.16 W.Makulski, M.Wilczek,

*Nuclear Magnetic Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants in Cyclopropane.*

*Gaseous and Liquid NMR Measurements*

Symposium nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa 8-10.09.2005.

S.17 W.Makulski

*An <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H isotope shifts in the <sup>1</sup>H NMR spectra of water in gaseous environment of fluoromethanes*

XXXVIII Ogólnopolskie Seminarium nt. Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań, Kraków, 1-2.12.2005.

S.18 M.Jaszuński, K.Jackowski, A.Antušek, W.Makulski, M.Wilczek,

*Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra*

Symposium nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa 8-10.09.2005.

S.19 A.Antušek, K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski, M.Wilczek

*Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra*

Symposium-2005 Minerva-Gentner – W kierunku Rezonansu Magnetycznego, Eilat-Izrael, 11-15.12.2005.

S.20 A.Antušek, K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski, M.Wilczek

*Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra – theory and experiment*

13 Europejskie Seminarium Metod Komputerowych w Chemii Kwantowej, Smolenice-Słowacja, 21-25.09.2005.

S.21 W.Makulski

*<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>17</sup>O Nuclear Magnetic Shieldings of methanol and its deuterated isotopomers from the gas phase measurements*

XXVIII Europejski Kongres Spektroskopii Cząsteczkowej, Istanbul-Turcja, 3-8.09.2006.

S.22 K.Jackowski, A.Antušek, M.Jaszuński, W.Makulski, M.Wilczek

*Nuclear magnetic dipole moments from NMR spectra*

XXVIII, Europejski Kongres Spektroskopii Cząsteczkowej, Istanbul-Turcja, 3-8.09.2006.

S.23 W.Makulski, M.Wilczek, K.Jackowski

*<sup>17</sup>O and <sup>1</sup>H Magnetic Shielding and Spin-Spin Coupling of <sup>17</sup>O-Enriched Water in the Gas Phase*

II Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa-Polska, 11-13.09.2006.

S.24 W.Makulski

*Tetramethyltin study by NMR Spectroscopy in the gas and liquid phase*

XXXIX Ogólnopolskie Seminarium nt. MRJ i jego zastosowań, Kraków, 30.11-01.12.2006.

S.25 M.Kubiszewski, W.Makulski

*<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Shielding In Gaseous and Liquid Propene*

III Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa, 20-22.09.2007.

S.26 W.Makulski, M.Wilczek, K.Jackowski

*<sup>17</sup>O and <sup>1</sup>H NMR Spectral Parameters of Water in Gaseous Matrices*

XL Ogólnopolskie Seminarium nt. MRJ i jego zastosowań, Kraków, 3-4.12.2007.

S.27 W.Makulski, A.Wikieł

*Nuclear magnetic shielding and spin-spin coupling constants for acetaldehyde from gas-phase NMR spectroscopy*

XXIX European Congress on Molecular Spectroscopy, Opatija-Chorvatia, 31.08-5.09.2008.

S.28 W.Makulski, A.Tulewicz, A.Leś

*Theoretical estimations of <sup>17</sup>O and <sup>33</sup>S nuclear magnetic shieldings of simple sulfur oxides*

XLI Ogólnopolskie Seminarium nt. MRJ i jego zastosowań, Kraków, 1-2.12.2008.

S.29 W.Makulski, A.Szyprowska, K.Jackowski

*Stałe ekranowania NMR w BF<sub>3</sub> i dipolowe momenty magnetyczne jąder <sup>11</sup>B i <sup>10</sup>B*

XLI Ogólnopolskie Seminarium nt. MRJ I jego zastosowań, Kraków, 1-2.12.2008.

S.30 R.Nazarski, W.Makulski

*Stałe sprzężenia <sup>1</sup>J(CH) w grupie metylowej cząsteczek X(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; badania NMR w fazie gazowej oraz dokładne obliczenia DFT*

XI Ogólnopolskie Sympozjum nt.: Postępy w Chemii Połączeń Heteroorganicznych, Łódź, listopad 2008.

S.31 K.Jackowski, W.Makulski, A.Szyprowska, A.Antušek, M.Jaszuński  
*Temperature dependence of the  $^1J(^{11}B^{19}F)$  spin-spin coupling in  $BF_3$  molecule*  
V Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie  
Warszawa, 22-24.09.2009.

S.32 M.Wilczek, A.Szyprowska, W.Makulski  
*Wyznaczanie jądrowego momentu magnetycznego węgla wyznaczony na podstawie pomiarów  $^{13}C$  i  $^3He$  w gazowych matrycach*  
XLII Ogólnopolskie Seminarium nt. MRJ i jego zastosowań, Kraków, 1-2.12.2009.

S.33 W.Makulski, K.Jackowski  
 *$^{13}C$  shielding scale for MAS NMR spectra*  
EUROMAR 2010 and ISMAR 17<sup>th</sup> Conference, Florencja-Włochy, 4-9.07.2010.

S.34 W.Makulski  
*Reconsideration of the  $^{13}C$  Absolute nuclear magnetic shielding scale from NMR measurements of  $CO/He$  and  $CH_4/He$  gas phase mixtures*  
XXIX EUCMOS, Florencja-Włochy, 29.08-3.09.2010.

S.35 W.Makulski, K.Jackowski  
*Absolute nuclear magnetic shieldings in TMS (tetramethylsilane) from NMR measurements in the gas phase*  
VI Sympozjum nt.: "Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie",  
Warszawa, 22-24.09.2010.

S.36 K.Jackowski, P.Garbacz, W.Makulski, E.R.Wasylishen  
*Accurate gas-phase  $^1H$  NMR frequency measurements of hydrogen molecules and the absolute magnetic shielding of protons in several model compounds*  
52-nd ENC Conference, Asilomar-USA, 10-15.04.2011.

S.37 K.Jackowski, M.Jaszuński, W.Makulski, M.Wilczek, P.Garbacz, A.Antušek  
*Absolute shielding scale for multinuclear magnetic resonance spectra*  
53 Konferencja ENC, Miami-USA, 15-20.04.2012.

S.38 W.Makulski  
*Absolute NMR shieldings scale and nuclear magnetic moment of  $^{83}Kr$*   
VII Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie,  
Warszawa, 26-28.09.2012.

S.39 R.B.Nazarski, W.Makulski  
*How two electronegativities values related to germanium were improved using  $J$ -coupling data?*



VIII Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa, 24-26.09.2014.

S.40 P.Garbacz, W.Makulski, M.Jaszuński

*Gas-phase studies of the spin-spin coupling constant  $J(P,H)$  in  $PH_3$  molecule*

VIII Sympozjum nt.: Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa, 24-26.09.2014.

### **3 Przebieg pracy naukowej**

#### **3.1 Tematyka badawcza w okresie do uzyskania doktoratu**

Praca magisterska i doktorska zostały wykonane w Zakładzie Radiochemii i Chemii Radiacyjnej W.Ch. U.W. w dziedzinie badań oddziaływania promieniowania wysokoenergetycznego na materię: fotolizy nadfioletem próżniowym i radiolizy substancji gazowych węglowodorów z użyciem zmiataczy rodników i jonów. Badania zaowocowały 6 opublikowanymi pracami, z których największą wartość ma: W.Makulski, J.Gawłowski, J.Niedzielski, *Dissociation of propylene excited by the impact of low energy electrons in the gas phase*. J.Phys.Chem. **18** (1981) 2950. Ze względu na to, że w świecie naukowym nastąpił odwrót od klasycznej - stacjonarnej chemii radiacyjnej, swoje doświadczenia w operowaniu gazami postanowiłem przenieść na badania w dziedzinie spektroskopii MRJ.

#### **3.2 Tematyka badawcza w okresie po uzyskaniu doktoratu**

Po uzyskaniu stopnia doktorskiego kontynuowałem swoje badania w dziedzinie fotolizy w pracowni prof. Guy J. Collina w Uniwersytecie Quebec (Kanada), które zaowocowały trzema pracami z tego zakresu (R. 21-23). Po powrocie do kraju zająłem się problemami spektroskopii w chemii nieorganicznej i organicznej. Początkowo realizowałem tematykę z zakresu spektroskopii UV/VIS i fluorescencji związków organicznych (R 20) a później tematykę MRJ wysokiej zdolności rozdzielczej w fazie ciekłej smółek węglowych (R 24) i fazie gazowej (R 25-50). W wymienionych pracach rejestrowałem widma  $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^3He$ ,  $^{10}B$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$ ,  $^{15}N$ ,  $^{17}O$ ,  $^{19}F$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{31}P$ ,  $^{33}S$ ,  $^{35/37}Cl$ ,  $^{73}Ge$ ,  $^{83}Kr$ ,  $^{115/117/119}Sn$ ,  $^{129/131}Xe$ . Znaczną część tych opracowań stanowią badania dotyczące rezonansu  $^{17}O$  i  $^{33}S$ , które zostały wybrane do cyklu prac będących w zakresie habilitacji.

Jako osiągnięcie naukowe, wynikające z art.16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytułach naukowych (z późniejszymi zmianami), zgłaszam do postępowania habilitacyjnego jednotematyczny cykl publikacji składający się z 13 prac naukowych, których jestem autorem lub współautorem. Tematem cyklu jest:

*Magnetyczny rezonans jądrowy  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej.*

Omówienie tego osiągnięcia i szeregu opublikowanych prac z tej dziedziny znajduje się poniżej w drugiej części przedstawianego autoreferatu.

### 3.3 Omówienie jednotematycznego cyklu prac wchodzących w zakres habilitacji

Tytuł osiągnięcia naukowego:

*Magnetyczny rezonans jądrowy  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej*

#### 3.3.1 Wstęp

Wielki sukces spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (MRJ) wysokiej rozdzielczości w cieczech odsunął w cień osiągnięcia tej spektroskopii w innych fazach: ciele stałym oraz w gazach. Wcześniej zauważono, że obraz widm w dużej mierze zależy od rodzaju ośrodka, w którym jest dokonywany pomiar widma MRJ. Istotne poszerzenie linii rezonansowych w ciałach stałych i gazach często eliminuje lub zaciemnia strukturę subtelną rejestrowanych sygnałów. W ciałach stałych poszerzenie to wynika z oddziaływań dipolowych uwięzionych w sieci krystalicznej jąder atomowych, a w gazach z efektywnej relaksacji spinowo-rotacyjnej będącej konsekwencją swobodnej rotacji molekuł. Oczywistym utrudnieniem badań w gazach jest niska gęstość badanego ośrodka. Z drugiej strony zalety tych badań są nie do przecenienia: możliwość wykorzystania temperatury i ciśnienia jako zmiennych w konkretnych przypadkach. Analiza przebiegów zależności temperaturowych lub ciśnieniowych pozwala określić wpływ zderzeń międzycząsteczkowych na obraz widm MRJ. Praca laboratoryjna w dziedzinie gazów sprężonych, często wybuchowych lub silnie trujących nie pociąga dzisiaj wielu adeptów chemii. Wszystko to sprawia, że po 70 latach od rejestracji pierwszego widma próbki gazowej (1946,  $\text{H}_2$  przy ciśnieniu 10 atm.) liczba prac powstających w oparciu o eksperyment w gazie jest ciągle ograniczona. Obecnie zespół prof. K. Jackowskiego z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego jest jedynym laboratorium w skali światowej, gdzie regularnie wykonuje się prace eksperymentalne w tej dziedzinie. Prace w fazie gazowej dostarczają danych spektroskopowych o wyjątkowym znaczeniu dla zrozumienia podstawowych zjawisk MRJ przebiegających w materii. Niewątpliwie najważniejszą ich cechą jest sam charakter fazy gazowej, będącej zestawem względnie „izolowanych”, słabo oddziałujących ze sobą cząsteczek gazu. Informacji tego typu nie sposób uzyskać z obserwacji w fazach skondensowanych. Badania fazy gazowej obejmują kilka zasadniczo odrębnych zjawisk spektroskopowych: (1) badania procesów dynamicznych - w reakcjach chemicznych oraz procesach konformacyjnych w obrębie cząsteczek<sup>1</sup>, (2) badania procesów relaksacyjnych poszczególnych jąder w aspekcie

---

1. S. Suarez, *Chemical Educator*, **3** (1998) 1.

wyznaczania różnych parametrów jak np. czasy relaksacji T1 i T2, stałe sprzężenia spinowo-spinowego i inne<sup>2</sup>, (3) wyznaczania na drodze ekstrapolacji do ciśnienia „zerowego” wartości stałych ekranowania oraz sprzężenia spinowo-spinowego, a także współczynników wirialnych opisujących oddziaływania międzycząsteczkowe w układach gazowych<sup>3</sup>. Te ostatnie doświadczenia pozwalają uzyskać wartości absolutnego ekranowania poszczególnych jąder tzn. względem odsłoniętego jądra, pozbawionego otaczających go elektronów. Jego ekranowanie wynosi oczywiście zero. W odniesieniu do stałych sprzężenia jądrowego można gromadzić dane dla pojedynczych cząsteczek nieobciążonych oddziaływaniami z otoczeniem. Tego typu dane spektroskopowe są zwykle podstawą weryfikacji teoretycznych obliczeń parametrów MRJ metodami kwantowo-chemicznymi. Przedstawiony przegląd prac poświęcony jest w zasadzie problemom zawartym punkcie (3) i nie obejmuje całości zagadnień w dziedzinie MRJ gazów. Uwzględniono natomiast cały szereg aspektów spektroskopii w fazach skondensowanych co było nieodzowne dla podkreślenia istoty zjawisk fizyko-chemicznych przebiegających w różnych ośrodkach.

Do czasu podjęcia przeze mnie tematyki wymienionej w tytule zgromadzono istotny materiał doświadczalny dla jąder odznaczających się wysoką czułością wykrywania:  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  i  $^{13}\text{C}$ . Znacznie słabiej zbadano rezonans takich jąder kwadrupolowych jak  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ , o niewielkim rozpowszechnieniu naturalnym w przyrodzie i małych współczynnikach magnetogirycznych<sup>4</sup>. Obserwowane w ostatnim 15-leciu znaczne udoskonalenie aparatury MRJ tj. powszechne zastosowanie wysokopolowych nadprzewodzących magnesów (aż do 18.8 i 21.1 Tesli), sond kriogenicznych, nowych technik korelacyjnych MRJ (obecnie ok. 500 sekwencji impulsowych) pozwoliło przynajmniej częściowo pokonać problemy związane z czułością oraz stabilnością czasową eksperymentu MRJ. Przyczyniło się to w decydującej mierze do nadania nowego impulsu eksperymentom w fazie gazowej.

#### *Warunki pomiarowe $^{17}\text{O}$ i $^{33}\text{S}$ MRJ*

$^{17}\text{O}$  należy do bardzo trudnych jąder pomiarowych w spektroskopii MRJ przynajmniej z dwóch powodów. Po pierwsze, jedyne aktywne magnetycznie jądro  $^{17}\text{O}$  o spinie 5/2 odznacza się niezwykle małym rozpowszechnieniem naturalnym (wg. jednych źródeł 0.037% innych 0.048%); po drugie, odznacza się znacznym elektrycznym momentem kwadrupolowym.

---

2. C.B. LeMaster, J. Progress NMR Spectrosc., **31** (1997) 119.

3. C.J. Jameson, Chem. Rev., **91** (1991) 1375.

4. K. Jackowski, J. Mol. Struct., **563-4** (2001) 159.

Dlatego pomimo absolutnej czułości wykrywania wynoszącej  $6.11 \times 10^{-2}$  względem jądra  $^{13}\text{C}$ , czułość względem rezonansu protonowego wynosi zaledwie  $1.11 \times 10^{-5}$ .

Powszechnie akceptowanym wzorcem przesunięcia chemicznego w przypadku tlenu-17 jest ciekła woda ( $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ) stosowana w postaci wzorca zewnętrznego. Nie jest to wzorzec idealny z powodu znacznej szerokości sygnału rezonansowego, ale ogólnie przyjęty ze względu na jego łatwą dostępność oraz duży zakres widmowy tlenu-17 kompensujący niedokładność położenia wzorca.

Tabela 1.

Własności fizyczne jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ .

Parametr	Rodzaj jądra	
	$^{17}\text{O}$	$^{33}\text{S}$
Spin jądrowy, I	(5/2)	(3/2)
Magnetyczny moment jądrowy, $\mu_N$	-1.8935426(104)	0.6432507(155)
Współczynnik magnetogiryczny, $\gamma_x$ [ $\text{rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	-3.62759521	2.053864832
Rozpowszechnienie naturalne, %	0.038	0.76
Częstotliwość@ 2.3488 T [MHz]	13.556457	7.676000
Moment kwadrupolowy, Q [mb]	-0.02578	-0.678
Zakres widmowy, ppm	1160	964
Wzorzec	$\text{H}_2\text{O}$ or $\text{D}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in $\text{D}_2\text{O}$
Szerokość połówkowa wzorca, $\Delta_{1/2}$ [Hz]	44 or 68	10
Czułość względem $^1\text{H}$	$1.11 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$
Czułość względem $^{13}\text{C}$	0.065	0.101

W ostatnim czasie Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC)<sup>5</sup> poleca stosowanie czystej wody ciężkiej  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ . Różnica w ekranowaniu obu jąder w tych związkach wynosi  $\sim 3$  ppm. Wzorzec ten ma jednak wszystkie wady i zalety poprzedniego.

Siarka, ze względu na małe rozpowszechnienie jej jedyne magnetycznie czynnego jądra  $^{33}\text{S}$  (0.76%) odznacza się jeszcze gorszymi warunkami pomiarowymi aniżeli tlen, właśnie z powodu dużego momentu kwadrupolowego oraz niskiej częstotliwości rezonansowej. Ta ostatnia wielkość jest oczywiście konsekwencją małego momentu magnetycznego tego jądra (mianowicie 1/13 wartości momentu protonu).

Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że atomy siarki występują w cząsteczkach w pozycjach o małej symetrii wokół atomu siarki. Z wymienionych powodów mniej niż 200 prac z tej dziedziny powstało do roku 2003<sup>6</sup> i niewiele więcej do dnia dzisiejszego. W rezonansie

5. R.K. Harris, E.D. Becker, S.M. Cabral de Menezes, P. Granger, R.E. Hoffman, K.W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **80** (2008) 59.

wysokiej zdolności rozdzielczej wzorcem polecanym przez IUPAC pozostaje nasycony roztwór wodny siarczanu amonowego. Alternatywnie stosuje się roztwory siarczanowe metali I-szej grupy układu okresowego o znanym stężeniu.

W przyrodzie występują trzy różne izotopy tlenu; ponieważ dwa z nich  $^{16}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$  mają liczbę spinową  $I = 0$ ,  $^{17}\text{O}$  jest praktycznie jedynym aktywnym jądrem w MRJ. Małe rozpowszechnienie tego izotopu można przewyciężyć poprzez wzbogacenie izotopowe badanych substancji chemicznych. Niestety w chwili obecnej dostępnych komercyjnie związków jest niewiele: woda, dwutlenek węgla, tlen cząsteczkowy, alkohol metylowy. Cena wzbogaconych produktów jest ciągle wysoka. Dlatego źródłem tego rodzaju związków mogą być indywidualnie przeprowadzane syntezy chemiczne. Szeroki przegląd tych metod można znaleźć w książce Boykina<sup>7</sup>. Każda reakcja z udziałem tlenu-16 może być zastosowana dla wbudowania w cząsteczkę atomu tlenu-17 albo tlenu-18. Przykładowo w mojej pracy (Q.16) przeprowadziłem syntezę częściowo deuterowanego eteru dimetylowego ( $\text{CH}_3\text{OCD}_3$ ) metodą Williamsona z odpowiednio wzbogaconego alkoholu i jodku metylowego.

W przeciwieństwie do tlenu-17 firmy dystrybucyjne nie oferują obecnie odczynników chemicznych wzbogaconych w siarkę-33, poza siarką atomową.

### *Teoria eksperymentu*

Ogólne cechy widm MRJ wysokiej zdolności rozdzielczej w gazach są analogiczne jak dla cieczy i ciekłych roztworów. Zwykle jednak wartości przesunięć chemicznych próbek gazowych i ciekłych tych samych obiektów są inne z powodu różnic w lokalnym otoczeniu jąder. Z reguły próbka gazowa ma mniejszą, a czasami zupełnie pomijalną objętościową podatność magnetyczną oraz odznacza się małym udziałem oddziaływań międzycząsteczkowych. Różnice w podatnościach magnetycznych próbek ciekłych i gazowych sprawiają, że całe widmo mierzone w gazie przesuwa się o kilka ppm względem widma ciekowego. Kierunek i wielkość tego przesunięcia zależy od badanej substancji, wielkości indukcji pola pomiarowego, kształtu ampuly pomiarowej oraz orientacji całej próbki względem linii sił pola magnetycznego. W próbkach czystych gazów ekranowanie magnetyczne może być zdefiniowane w gazie jako wirialne rozwinięcie względem objętości molowej ( $V_m$ )<sup>8</sup>:

---

<sup>6</sup> T.A. Wagler, W.A. Daunch, P.L. Rinaldi, A.P.R. Palmer, *J.Magn.Reson.*, **161** (2003) 191.

<sup>7</sup> D.W. Boykin (ed.),  *$^{17}\text{O}$  NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1991.

<sup>8</sup> W.T. Raynes, A.D. Buckingham, H.J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **36** (1961) 3481.

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1/V_m + \sigma_2/V_m^2 + \dots \quad (1)$$

albo stężenia ( $\rho$ ):

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1\rho + \sigma_2\rho^2 + \dots \quad (2)$$

gdzie współczynnik  $\sigma_0$ , reprezentuje ekranowanie w izolowanej cząsteczce a następnie reprezentują oddziaływania dwu, trzycząsteczkowe, itd. W rozrzedzonym gazie dominują oczywiście zderzenia dwucząsteczkowe i dlatego drugi współczynnik wirialny ekranowania jądra  $\sigma_1$  może być określony w każdej dostępnej doświadczeniu temperaturze<sup>3</sup>:

$$\sigma_1(T) = - (1/v_0) \lim_{\rho \rightarrow 0} (\partial v / \partial \rho)_T \quad (3)$$

Poszczególne wkłady do  $\sigma_1$  obejmują oddziaływanie typu van der Waalsa, elektryczne, pochodzące od cząsteczkowej anizotropii sąsiednich molekuł jak również od podatności magnetycznej układu. Współczynnik objętościowej podatności magnetycznej można zasadniczo obliczyć dokładnie i usunąć z wartości  $\sigma_1$  tak, że bierze się pod uwagę jedynie wkład od oddziaływań międzycząsteczkowych. Współczynnik ten zależy od geometrii próbki i jej składu. Dla idealnie kulistej próbki parametr ten zeruje się, w przypadku wystarczająco długiej cylindrycznej próbki MRJ w polu magnetycznym skierowanym poprzecznie do osi próbki wynosi  $\sigma_{1b} = +(2\pi\chi_V/3)$  a w polu skierowanym równolegle  $\sigma_{1b} = -(4\pi\chi_V/3)$ . Przyjmuje się, że jeśli stosunek długości cylindrycznej próbki do jej średnicy przekracza wartość 5 to błąd spowodowany odstępstwem od idealnego nieskończonego cylindra jest rzędu 5%.

Poprawka ta jest identyczna dla wszystkich jąder w próbce pomiarowej. Wartości objętościowej podatności substancji diamagnetycznych oblicza się uwzględniając gęstość ośrodka w danej temperaturze oraz molowy współczynnik podatności magnetycznej. Wiele podstawowych substancji chemicznych ma dobrze określone wartości podatności molowej, jakkolwiek dane literaturowe z reguły cechują się znacznymi rozbieżnościami pomiędzy poszczególnymi wynikami. Wpływa to w znaczący sposób na błędy wyznaczenia ekranowania cieczy i roztworów. Podobnie wiele kłopotu przysparza określenie gęstości substancji ciekłej w temperaturze bliskiej pokojowej, gdy w warunkach normalnych jest ona gazem. Każdy parametr  $\sigma_1$  jest opisywany przez skomplikowaną funkcję odległości pomiędzy molekułami oraz wzajemnej orientacji względem siebie (powierzchnie ekranowania międzycząsteczkowego). Funkcje te mogą być obliczane przy pomocy metod *ab initio*, ale odpowiednia procedura wymaga niezwykle zaawansowanych obliczeń komputerowych i obecnie zostały one ściśle wykonane jedynie dla najprostszych układów cząsteczkowych.

W dwuskładnikowych mieszaninach gazowych dla cząsteczki A, zawierającej jądro X, którego ekranowanie  $\sigma(X)$  jest przedmiotem naszego zainteresowania i gazu B jako rozpuszczalnika, możemy zapisać analogiczne równanie<sup>3</sup>:

$$\sigma(X) = \sigma_o(X) + \sigma_{AA}(X)\rho_A + \sigma_{AB}(X)\rho_B + \dots \quad (4)$$

gdzie  $\rho_A$  i  $\rho_B$  są gęstościami A i B, a  $\sigma_o(X)$  jest ekranowaniem jądra X w izolowanej cząsteczce. Współczynniki  $\sigma_{AA}(X)$  i  $\sigma_{AB}(X)$  zawierają poprawki na podatność magnetyczną oraz wkłady od międzycząsteczkowych oddziaływań w trakcie zderzeń cząsteczek A-A i A-B. Parametry ekranowania w równaniu (4) zależą oczywiście od temperatury i dlatego wiele eksperymentów wykonuje się w stałej, ściśle kontrolowanej temperaturze (często w 300K). Jeśli tylko gęstość składnika A jest wystarczająco niska to równanie (4) upraszcza się do formuły:

$$\sigma(X) = \sigma_o(X) + \sigma_{AB}(X)\rho_B \quad (5)$$

Podobnie jak dla ekranowania jąder, tak i stałe sprzężenia skalarnego spin-spin są w fazie gazowej modyfikowane poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe; odpowiednie równanie dla stałych sprzężenia ma postać podobną do funkcji (2):

$$J(T) = J_o(T) + J_1(T)\rho + J_2(T)\rho^2 + \dots \quad (6)$$

gdzie  $J_o(T)$  jest stałą sprzężenia spinowo-spinowego izolowanej cząsteczki, a wkłady  $J_1(T)$   $\rho$ ,  $J_2(T)$   $\rho^2$ , ... są powodowane efektami międzycząsteczkowych oddziaływań zderzających się molekuł.

W ostatnich latach badania w tej dziedzinie obejmują znacznie częściej obliczenia teoretyczne aniżeli eksperymentalne. Obliczenia kwantowo-chemiczne ekranowania poszczególnych jąder cieszą się wielką popularnością od początku lat 90-tych. Włączenie efektów korelacji elektronowej (metoda perturbacyjna i sprzężonych klasterów), rozwiązanie problemu wyboru początku układu odniesienia potencjału wektorowego (GIAO, IGLO) oraz kosztów wydajności obliczeń (teoria DFT), wszystko to pozwoliło zebrać wiele wyników oraz porównać je z rezultatami doświadczeń w fazie gazowej<sup>9,10,11</sup>.

### *Aspekty eksperymentalne*

W Laboratorium Spektroskopii MRJ rozwinięto metodę analizy gazów oraz

---

<sup>9</sup> M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin (eds.), *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.

<sup>10</sup> J. Vaara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9** (2007) 5399.

<sup>11</sup> M.A. Teale, O.B. Lutnaes, T. Helgaker, D.J. Tozer, J. Gauss, *J.Chem.Phys.*, **138** (2013) 024111.



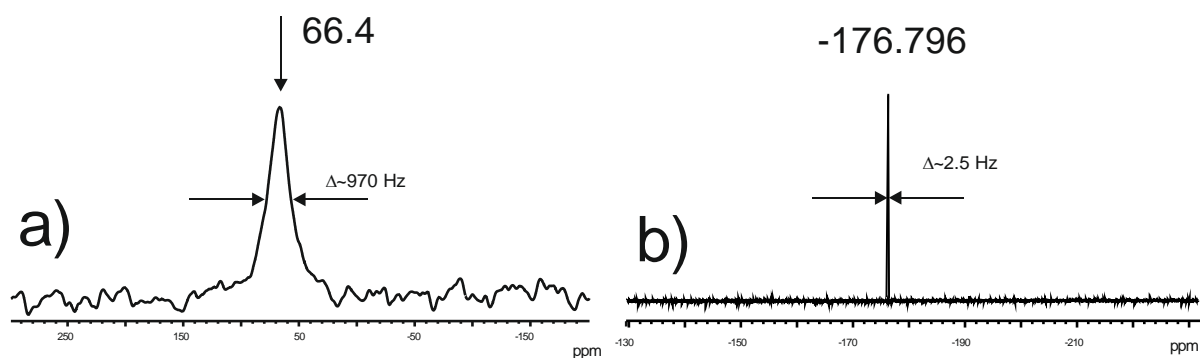
niskowrzących cieczy w mieszaninach gazowych z „prawdziwymi” gazami buforowymi w rodzaju Xe, Kr, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, CHF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub> czy N<sub>2</sub>O, które są gazami w temperaturach pokojowych, aż do ciśnień rzędu 30-40 atm. Substancja badana znajduje się w mieszaninie w stężeniu 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-3</sup> mol/L. Zwiększenie ciśnienia w mieszaninie prowadzi do istotnego wydłużenia czasów relaksacji spinowo-rotacyjnej, a co za tym idzie znacznego zwężenia mierzonych linii rezonansowych. Pozwala to z większą precyzją określać położenia linii rezonansowych, a zatem wyznaczać wartości przesunięć chemicznych oraz sprzężeń spinowo-spinowych. Ograniczeniem metody może być wzajemna mieszalność składników. Generalnie substancje niepolarne wymagają zastosowania analogicznych związków niepolarnych, a substancje polarne rozpuszczalników polarnych. Zwykle przed wyborem odpowiedniego rozpuszczalnika gazowego warto przeprowadzić szereg prób wstępnych. Jak już wspomniano poprzednio eksperymenty <sup>17</sup>O i <sup>33</sup>S MRJ mają swoje oczywiste ograniczenia, tj. prężność substancji badanej, czułość wykrywania i naturalna szerokość linii rezonansowej, które ograniczają zakres dostępnych ciśnień i temperatur. Czas relaksacji spinowo-sieciowej T<sub>1</sub>, jako funkcja stężenia, jest długi przy bardzo niskich gęstościach gazu, gdzie częstotliwości zderzeń są niskie, przechodzą poprzez charakterystyczne minimum odpowiadające równowadze pomiędzy zderzeniami i częstotliwością precesji spinowej, aby następnie przejść do rejonu gdzie rośnie wraz ze wzrostem gęstości ośrodka, zwanego zakresem „granicznego zwężenia”<sup>12</sup>. W warunkach doświadczalnych stosowanych w omawianych eksperymentach ten ostatni wymóg jest zawsze spełniony. Jądra <sup>17</sup>O i <sup>33</sup>S w molekułach rozproszonych w fazie gazowej relaksują poprzez efektywne mechanizmy spinowo-rotacyjne i kwadrupolowe. Mechanizmy relaksacyjne w gazach są na tyle szybkie, że wiele wewnątrz i międzycząsteczkowych schematów transferu polaryzacji, które z powodzeniem mogą być stosowane rutynowo w fazach skondensowanych, tutaj nie znajdują zastosowania. Niestety liczba prac uwzględniających te trudności leży na marginesie zainteresowań współczesnej spektroskopii MRJ. Dodatkową komplikacją pomiarową w badaniach omawianych jąder okazuje się zjawisko „dudnienia akustycznego” związanego z emisją i pochłanianiem częstości akustycznych powstających w sondzie spektrometru. Jest to powszechne zjawisko w rejestracji jąder o niskich częstościach Larmora i zależy od wielkości pola B<sub>0</sub>, w jakim dokonujemy pomiaru.

Wszędzie tam, gdzie to możliwe, niezwykle użyteczną metodą pomiarową okazała się

---

<sup>12</sup>D. Neuhaus, M. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, 1989.

sekwencja impulsów INEPT. W sekwencji z odsprężaniem uzyskujemy efekt wyrównania linii podstawowej widma oraz wzmocnienia intensywności sygnału rezonansowego. Metoda jest efektywna jeśli tylko sąsiednie jądro podlega szybkiej relaksacji<sup>13</sup>. Z drugiej strony jeżeli w otoczeniu jądra kwadropolowego brak jest sprzęgających się jąder o spinie ½ to jedynym wyjściem z sytuacji wydaje się zastosowanie jednej z metod usuwania falowania linii bazowej typu RIDE<sup>14</sup>. Jako przykład niech posłuży widmo <sup>33</sup>S MRJ ciekłego trójtlenku siarki; sygnał rezonansowy o szerokości połówkowej ok. 1000 Hz może być z powodzeniem zarejestrowany (Rys.1a). Obok dla porównania przedstawiono widmo INEPT ciekłej próbki sześćciofluorku siarki (Rys.1b); szerokość połówkowa piksu wynosi ok. 3 Hz a zjawisko dystorsji linii bazowej w ogóle nie występuje.



Rysunek 1.

Widma <sup>33</sup>S MRJ ciekłych próbek (a) SO<sub>3</sub>- metoda RIDE oraz (b) SF<sub>6</sub> -metoda INEPT.

W akwizycji widm 2D w SF<sub>6</sub>, zastosowano zmodyfikowaną sekwencję impulsów PFG-HSQC konieczną w pomiarach pasywnych stałych sprzężenia (Q 11). Zastosowanie popularnych standardowych technik HSQC z gradientowym wyborem koherencji echo-antyecho nie dają dobrych rezultatów ze względu na osłabienie spowodowane bardzo efektywną relaksacją spinowo-rotacyjną. Zamiast tego zastosowano selekcję koherencji podłużnej dwuspinowej  $2I_zS_z$  poprzez zastosowanie dwóch pulsów gradientowych o przeciwnych znakach w czasie obu etapów sekwencji INEPT. Ta technika pozwala usunąć wszystkie niechciane magnetyzacje poprzeczne i jest mało wrażliwa na efekty dyfuzji i konwekcji w gazach. Zastosowanie tej techniki pomiarowej efektywnie skraca czas akwizycji widma. Warto zauważyć, że podobna korelacja została później wykorzystana do analiz SF<sub>6</sub> rozpuszczonych w termotropowych ciekłych kryształach<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2001.

<sup>14</sup> W. Koźmiński, K. Jackowski, *Magn. Reson. Chem.*, **38** (2000) 459.

<sup>15</sup> H. Tervonen, J. Saunavaara, L. P. Ingman, J. Jokisaari, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 16232.

### 3.3.2 Chemia siarki i tlenu małych cząsteczek

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna odnosi się do związków chemicznych zawierających w swojej budowie atomy tlenu i siarki. Obydwa pierwiastki znajdują swoje miejsce w grupie VIa układu okresowego co oznacza podobieństwo ich konfiguracji elektronowych tzn.  $[\text{He}]2s^22p^4$  dla tlenu i  $[\text{Ne}] 3s^23p^4$  dla siarki. Fakt ten powoduje, że pierwiastki te tworzą wiele analogicznych połączeń chemicznych. Oprócz oczywistych strukturalnych analogii obydwie klasy tych związków chemicznych znacznie odróżniają się od siebie własnościami fizykochemicznymi. Wynika to z wielu przyczyn: znacznie mniejszej elektroujemności siarki ( $EN=2.58$ ) względem tlenu ( $EN=3.44$ ), znacznie większego promienia kowalencyjnego siarki (0.104 nm) niż tlenu (0.066 nm), z faktu że tylko siarka może rozszerzyć swoją powłokę walencyjną powyżej 8 elektronów (do 10 a nawet 12). Liczba stopni utleniania siarki jest dużo bogatsza (od -2 do +6) niż w przypadku tlenu (od -2 do +2). Okazuje się więc, że wiązania podwójne  $\text{O}=\text{O}$  są znacznie silniejsze aniżeli  $\text{S}=\text{S}$  w przeciwieństwie do wiązań pojedynczych. Serie podobnych do siebie związków tlenu i siarki wraz z ich temperaturami wrzenia ( $T_w$ )<sup>16</sup> zostały zebrane w Tabeli 2.

Tabela 2.

Związki chemiczne zawierające tlen i jego siarkowe analogi.

Związki chemiczne tlenu	$T_w$ (°C)	Związki chemiczne siarki	$T_w$ (°C)
$\text{H}_2\text{O}$ (woda)	100	$\text{H}_2\text{S}$ (siarkowodór)	-60.7
$\text{O}_3$ (ozon)	-111.9	$\text{SO}_2$ (dwutlenek siarki)	-10
$\text{SO}_3$ (trójtlenek siarki)	44.8	$\text{SO}_3$ (trójtlenek siarki)	44.8
$\text{COS}$ (tlenosiarczek węgla)	-50	$\text{COS}$ (tlenosiarczek węgla)	-50
$\text{Cl}_2\text{O}$ (tlenek dichloru)	3.8	$\text{SCl}_2$ (dichlorek siarki)	59
$\text{COCl}_2$ (fosgen)	8.3	$\text{CSCl}_2$ (tiofosgen)	73.5
$\text{HOCN}$ (kwas cyjanowy)	23.5	$\text{HSCN}$ (kwas tiocyjanooctowy)*	
$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (mocznik)*		$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (tiomocznik)	150-160
$\text{CO}_2$ (dwutlenek węgla)	-78.6 <sup>sub.</sup>	$\text{CS}_2$ (dwusiarczek węgla)	46.3
$\text{H}_2\text{O}_2$ (nadtlenek wodoru)	150.2	$\text{H}_2\text{S}_2$ (dwusiarczek wodoru)	70.7
$\text{CH}_3\text{OH}$ (metanol)	65.15	$\text{CH}_3\text{SH}$ (metanotiol)	6.2
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (eter dimetylowy)	-24.8	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (siarczek metylowy)	37.34
$\text{CH}_3\text{CHO}$ (aldehyd octowy)	20.8	$\text{CH}_3\text{CHS}$ (tioaldehyd metylowy)**	
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (acetone)	56.2	$(\text{CH}_3)_2\text{SH}$ (tioacetone)*	
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (kwas octowy)	117.9	$\text{CH}_3\text{COSH}$ (kwas tiooctowy)	93
$\text{CF}_3\text{COOH}$ (kwas trójfluorooctowy)	72.4	$\text{CF}_3\text{COSH}$ (kwas trifluorotiooctowy)**	

\* niestabilny,

\*\* związek nieznan

<sup>16</sup>D.R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **81**, Boca Raton, 2000-2001.

Szereg analogów siarkowych jest niestabilnych w normalnych warunkach i nie może być zastosowana. Wśród wymienionych w tabeli związków chemicznych w warunkach standardowych wiele jest gazami albo niskowrzącymi cieczami. Były one brane pod uwagę jako obiekty badań spektroskopowych MRJ w fazie gazowej.

### 3.3.3. Wyniki opisane w publikacjach stanowiących podstawę habilitacji

#### *Absolutne skale ekranowania jąder $^{17}\text{O}$*

Pierwsze systematyczne badania ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  zostały podjęte zarówno na drodze eksperymentalnej, jak i teoretycznej, w odniesieniu do najprostszych cząsteczek zawierających atomy tlenu w grupie karbonylowej (Q.7). Przedstawione rezultaty pokazują, że efekty rozpuszczalnikowe w czystych cieczach związków karbonylowych odgrywają bardzo istotną rolę. Dotychczas dostępne dane ekranowania dotyczyły głównie substancji ciekłych gdzie obecne są silne oddziaływania asocjacyjne związane z obecnością par elektronowych zlokalizowanych na atomie tlenu grupy karbonylowej. Aby zbliżyć się doświadczalnie do fazy gazowej zastosowaliśmy roztwory wybranych substancji w cykloheksanie. To posunięcie okazało się trafne, gdyż otrzymane rezultaty dobrze zgodziły się z wynikami teoretycznymi przeprowadzonymi dla izolowanych molekuł. Porównania przeprowadzono w domenie wartości przesunięć chemicznych ( $\delta$ ), co pozwoliło wyeliminować szereg błędów systematycznych w obliczeniach kwantowych. Wszystkie rezultaty celowo zostały odniesione do cząsteczki tlenku węgla (CO). Tlenek węgla jako prosta dwuatomowa cząsteczka została wybrana do wyznaczenia absolutnej skali ekranowania w rezonansie jąder  $^{13}\text{C}$  i  $^{17}\text{O}$ . Odpowiednie obliczenia zostały wykonane w oparciu o stałe spinowo-rotacyjne  $C_1$  zmierzone w cząsteczkach izotopomerów  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  i  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ . Podczas gdy węglowa stała spinowo-rotacyjna  $C_1(^{13}\text{C})$  jest znana z dobrą dokładnością to odpowiednia wartość  $C_1(^{17}\text{O})$  nie została dotąd tak dobrze określona. Pierwsza w pełni „doświadczalna” skala absolutnego ekranowania tlenu<sup>17</sup> została wprowadzona na podstawie  $C_1(^{17}\text{O}) = -30.4(12)$  kHz<sup>18</sup>. Stała spinowo-rotacyjna została zmierzona z przejścia rotacyjnego  $J = 1 \leftarrow 0$  w  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  z analizy promieniowania podczerwonego wysyłanego przez zimny obłok międzygwiazdowy (w mgławicy Boka B335). Biorąc pod uwagę równania części dia i paramagnetycznych izotropowej części

---

<sup>17</sup> R.E. Wasylshen, S. Mooibroek, J.B. Macdonald, J. Chem. Phys., **81**(1984) 1057.

<sup>18</sup> M.A. Frerking, W.D. Langer, J.Chem.Phys., **74** (1981) 6990.

tensora magnetycznego ekranowania tlenu, obliczono wartość  $\sigma_{v=0}(^{12}\text{C}^{17}\text{O}) = -42.3(172)$  ppm odpowiadającą podstawowemu stanowi oscylacyjnemu cząsteczki.

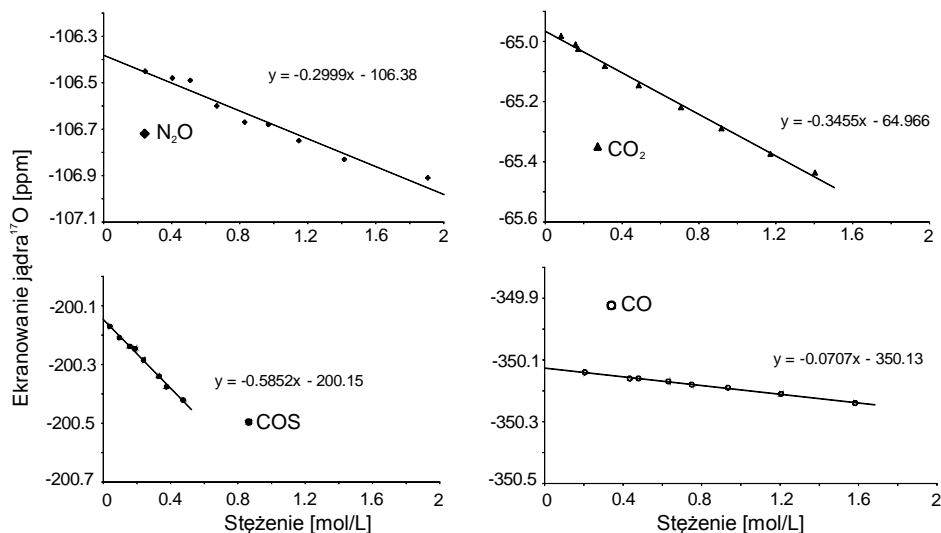
Rezultat ten okazał się raczej niedostateczny, skoro szacowane w oparciu o tę wartość chemiczne ekranowania jąder określono z dokładnością do kilkunastu ppm. Szczęśliwie ta sama stała ekranowania została wkrótce wyznaczona na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych w temperaturze 300K jako równa  $-59.34(200)$  ppm. Wartość  $-62.3(15)$  ppm została podana na podstawie obliczeń MCSCF dla wody  $-59.5(120)$  ppm<sup>19</sup>. Biorąc pod uwagę różnicę pomiędzy tzw. doświadczalną i całkowicie teoretyczną wielkością ekranowania tlenu powstały błąd rzędu  $\pm 2$  ppm wydaje się wiarygodny w przypadku danych teoretycznych. Precyzyjna rejestracja stałej spinowo-rotacyjnej dla cząsteczki  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$  równej  $-31.609(41)$ <sup>20</sup> kHz pozwoliła na wyznaczenie nowej, poprawionej eksperymentalnej tlenowej skali ekranowania magnetycznego<sup>21</sup>. Uwzględnienie oscylacyjno-rotacyjnych poprawek do wartości równowagowej  $\sigma_e$  dało możliwość ustanowienia nowej skali absolutnego ekranowania dla tlenu w temperaturze 300K ( $-62.7(6)$  ppm) co oznacza stałą ekranowania  $\sigma_{300\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}}) = 287.5(6)$  ppm. Nasze precyzyjne pomiary MRJ w izolowanej cząsteczce CO wykonane w 2001 r. pozwoliły zmierzyć dokładnie odległość od sygnału ciekłej wzorcowej próbki H<sub>2</sub>O i nieco poprawić powyższą wartość:  $\sigma_{300\text{K}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquid}}) = 287.4(6)$  ppm (Q. 14). Ta ostatnia wartość stała się wzorcem wtórnym do przeliczania wszystkich wyników doświadczalnych ekranowania jąder tlenu w małych cząsteczkach w fazie gazowej (Tabela 3). Pierwszym krokiem w uzyskaniu rezultatów ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  w fazie gazowej były analizy serii małych cząsteczek, które w temperaturach pokojowych pozostają gazami w szerokim zakresie ciśnień, mianowicie: CO<sub>2</sub> (dwutlenek węgla), N<sub>2</sub>O (podtlenek azotu), OCS (tlenosiarczek węgla) i CO (tlenek węgla) (Q10). Rezultaty przedstawiono na Rys.2. W każdym z tych przypadków wzrost stężenia próbki powoduje spadek ekranowania badanych jąder, podobnie jak to się dzieje w wielu innych przypadkach. Funkcja stężenie-ekranowanie zawsze jest liniowa, co oznacza, że  $\sigma_2(T)$  i wyższe współczynniki w równaniu (1) mogą być zaniedbane.  $\sigma_0(T)$  uzyskujemy z ekstrapolacji do ciśnienia zerowego. Pomiary drugiego współczynnika wirialnego  $\sigma_1(300\text{K})$  dowodzą, że oddziaływania międzycząsteczkowe mogą efektywnie modyfikować stałe ekranowania jąder tlenu w fazie gazowej. Wielkość tego współczynnika zależy również od zakresu widmowego danego jądra.

---

<sup>19</sup> J. Vaara, J. Lounila, K. Ruud, T. Helgaker, *J.Chem.Phys.*, **109** (1998) 8388.

<sup>20</sup> G. Cazzoli, L. Dore, C. Puzzarini, S. Beninati, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 3575.

<sup>21</sup> R.E. Wasylshen, D.L. Bryce, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 10061.



Rysunek 2.

Zależności ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  w molekułach  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$  i  $\text{CO}$  od stężenia badanego ośrodka.

W przypadku tlenu jest on znacznie większy co do wartości bezwzględnych aniżeli dla jąder  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . Jeśli uwzględnić poprawkę na podatność substancji badanej  $\sigma_{1b}$ , to można porównać wpływ oddziaływań na ekranowanie jąder tlenu. Widzimy, że oddziaływania w czystym  $\text{CO}$  są najsłabsze, a w czystym  $\text{COS}$  najsilniejsze (patrz Tabela 2). Nie jest to dla nas zaskoczeniem, gdyż najefektywniejsze są zderzenia molekularne cząsteczek obdarzonych trwałymi elektrycznymi momentami dipolowymi ( $\text{COS}$ - 0.715 D,  $\text{N}_2\text{O}$ - 0.166 D,  $\text{CO}$ - 0.112 D). Okazuje się, że równie ważne pozostają też oddziaływania indukcyjne, gdzie istotne stają się wartości polaryzowalności cząsteczkowej. Stąd biorą się silniejsze oddziaływania w  $\text{CO}_2$  aniżeli w czystym  $\text{CO}$ .

Wkrótce potem wartościowe rezultaty udało się uzyskać dla innych małych molekuł t.j.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  (Q15) oraz serii eterów metylowych -  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCD}_3$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{O}$  (Q16) pomimo, że ich prężności w temperaturach bliskich pokojowych są niewielkie. Ten sposób postępowania doświadczalnego, w którym bada się czyste gazy pod znacznymi ciśnieniami nie może być zastosowany wobec związków tlenowych o niskiej lotności. W takich przypadkach trzeba posługiwać się pomiarami w rozpuszczalnikach gazowych. Ponieważ stężenie substancji badanej jest wówczas niewielkie, użycie związków wzbogaconych w izotop  $^{17}\text{O}$  staje się koniecznością. Niewiele badań doświadczalnych zostało przeprowadzonych dla określenia parametrów MRJ cząsteczek alkoholi w fazie gazowej<sup>22</sup>. Obserwacja linii rezonansowych  $^1\text{H}$  i  $^{17}\text{O}$  w alkoholach jest ograniczona do układów, w których szybka wymiana protonów

<sup>22</sup> J.P. Chauvel, N.S. True, Chem. Phys. **95** (1985) 435.

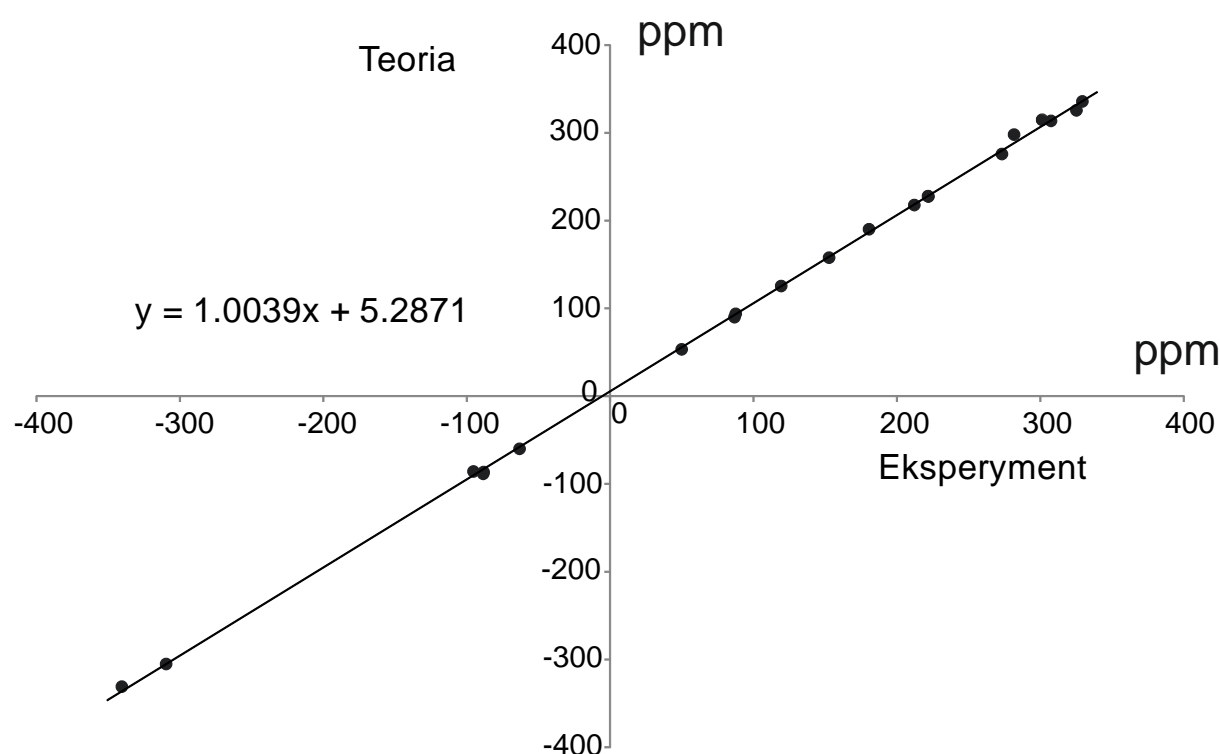
związana z obecnością wiązań wodorowych może być efektywnie zahamowana. Tego rodzaju warunki zostały stworzone w doświadczeniach z gazowymi roztworami wody (S.26) i alkoholu metylowego  $\text{CH}_3^{17}\text{OH}$  (Q18). Wykorzystano tutaj fluorowane węglowodory  $\text{CH}_3\text{F}$  i  $\text{CHF}_3$ , posiadające trwałe momenty dipolowe i zdolne do silnego, kierunkowego oddziaływania z cząsteczkami wody, nawet w fazie gazowej w temperaturze bliskiej pokojowej (np. 300K).

Tabela 3.  
Parametry  $^{17}\text{O}$  MRJ uzyskane dla cząsteczek w fazie gazowej.

Cząsteczka	Jądro	$\sigma_0$ ppm	Ośrodek	$\sigma_1 - \sigma_{1b}$ ppm $\times$ ml $\times$ mol $^{-1}$	Ref.
Woda (faza gazowa)	$\text{H}_2\text{O}$	325.3(9)	Xe	-1148(40)	S.23
			Kr	-592(40)	
			$\text{CH}_3\text{F}$	-818(20)	
			$\text{CHF}_3$	-1305(40)	
Woda (ciecz)	$\text{H}_2\text{O}$	287.4(6)			Q.14
Tlenek deuteru (ciecz)	$\text{D}_2\text{O}$	290.2(7)			
Tlenek węgla	$\text{CO}$	-63.05(60)	CO	-119(12)	Q.10
Dwutlenek węgla	$\text{CO}_2$	222.08(70)	$\text{CO}_2$	-432(12)	
Siarczek karbonylu	$\text{COS}$	86.93(70)	COS	-720(12)	
Podtlenek azotu	$\text{N}_2\text{O}$	180.64(80)	$\text{N}_2\text{O}$	-335(25)	
Dwutlenek siarki	$\text{SO}_2$	-231.3	$\text{SO}_2$	+869(50)	Q.15
	$\text{SO}_2(333\text{K})$	-231.4		+709(50)	
Trójtlenek siarki	$\text{SO}_3(333\text{K})$	55.0(6)	$\text{SO}_3$	-948(150)	
Eter metylowy	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	336.06(60)	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-1400(120)	Q.16
	$(\text{CH}_3)_2\text{O}(333\text{K})$	336.73(60)		-1575(50)	
	$(\text{CD}_3)_2\text{O}$	338.62(60)		-1394(120)	
	$(\text{CD}_3)_2\text{O}(333\text{K})$	339.16(60)		-1550(50)	
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	329.61	$\text{CH}_3\text{F}$	-106.5(20)	Q.18
			$\text{CHF}_3$	-980.1(300)	
	$\text{CH}_3\text{OD}$	331.46	$\text{CH}_3\text{F}$	-152.4(30)	
			$\text{CHF}_3$	-1023.0(400)	

Wyniki doświadczalne dla ekranowania jąder tlenu w  $\text{CH}_3^{17}\text{OH}$  (Q18) zostały przedstawione w Tab.(3). Przebieg zależności stężeniowych jest analogiczny jak dla innych cząsteczek z Rys.(2). Pierwsze zestawienie całej grupy wyników eksperymentalnych wykonanych w fazie gazowej w skali absolutnego ekranowania przedstawia Tabela 3.

Jednym z głównych celów prowadzenia eksperymentów w fazie gazowej jest ich bezpośrednie porównanie z wynikami obliczeń kwantowych dla pojedynczych cząsteczek. Warunkiem jest uwzględnienie zarówno ekranowania jąder w cząsteczkach dla geometrii równowagowej jak i efektów rotacyjno-oscylacyjnych oraz temperaturowych. Tego rodzaju obliczenia zostały wykonane przez Auera w 2009 r<sup>23</sup>. Wyniki korelacji rezultatów doświadczalnych i teoretycznych pokazano na rysunku 3. Uzyskano dobrą zgodność rezultatów, jednakże wyraz wolny parametru regresji liniowej 5.28 ppm wskazuje na systematyczne przewartościowanie wyników teoretycznych.



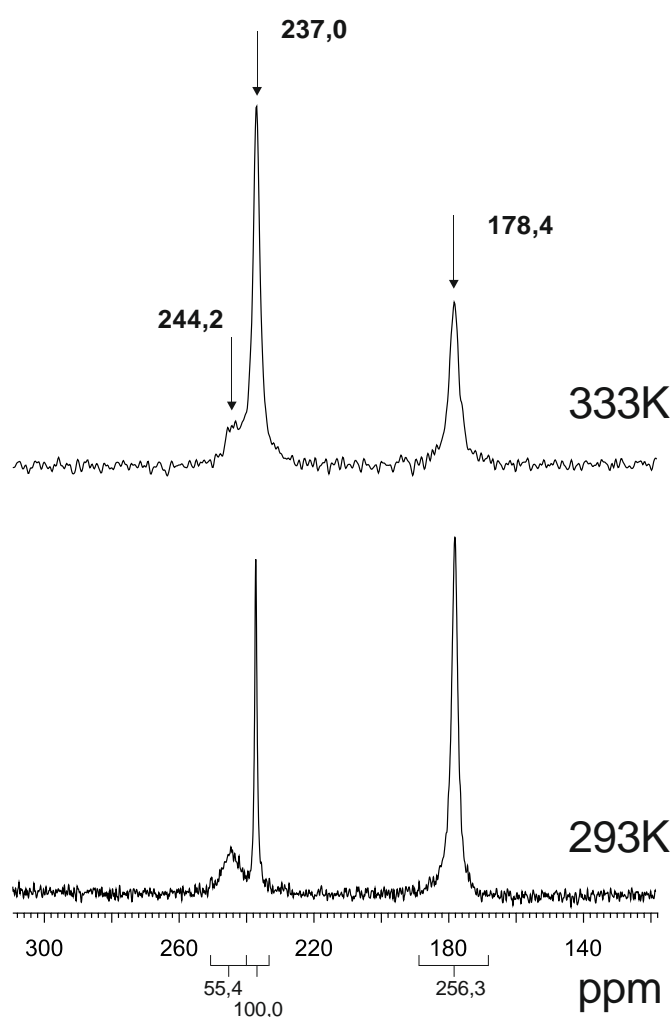
Rysunek 3.

Zależność doświadczalnych i teoretycznych wartości ekranowania  $^{17}\text{O}$  MRJ w serii 20 prostych związków chemicznych dla izolowanych cząsteczek w fazie gazowej.

<sup>23</sup> A.A. Auer, *J. Chem. Phys.*, **131** (2009) 024116.



W przypadku próbki  $\text{SO}_3$  udało się zmierzyć przesunięcie chemiczne tylko w fazie ciekłej. Niezwykle interesująco wygląda widmo  $^{17}\text{O}$  próbki tej substancji (Q. 19). Wyjaśnienie obecności aż trzech sygnałów rezonansowych stało się możliwe dopiero na gruncie obliczeń kwantowo-chemicznych. Okazało się, że cząsteczki  $\text{SO}_3$  w czystej cieczy mają tendencję do tworzenia sześcioczłonowych trimerów pozostających w dynamicznej równowadze z monomerami. Udziały poszczególnych form zmieniają się w zależności od temperatury. Warto dodać, że podobne próby obserwacji wielu sygnałów w widmie  $^{17}\text{O}$  ciekłej próbki  $\text{SO}_2$ , aż do jej temperatury krzepnięcia, nie dały pozytywnego rezultatu.



Rys.4. Widma  $^{17}\text{O}$  MRJ ciekłej próbki trójtlenku siarki  $\text{SO}_3$  w różnych temperaturach.

#### *Absolutne skale ekranowania jąder $^{33}\text{S}$*

Pierwotnym wzorcem ekranowania jąder  $^{33}\text{S}$  jest izolowana cząsteczka tlenosiarczku węgla<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> R.E. Wasylshen, C. Connor, J.O. Friedrich, Can.J.Chem., **62** (1984) 981.

Wasylishen zaproponował jako pierwszy użycie wartości 843(12) ppm jako ekranowania  $^{33}\text{S}$  w izolowanej cząsteczce siarczku karbonylu (COS). Wynik ten został uzyskany z wykorzystaniem stałej spinowo-rotacyjnej dla COS zmierzonej w doświadczeniu wiązek molekularnych, wg. procedury Flygare'go<sup>25</sup> i obliczeń CHF diamagnetycznego ekranowania wolnego atomu siarki. Bardziej precyzyjną wartość uzyskano, gdy wkład diamagnetyczny został obliczony metodą CCSD(T), mianowicie  $\sigma_0 = +817(2)$  ppm (Q. 8).

Atom siarki zajmuje w molekułe COS skrajne położenie i gradient pola elektrycznego na jądrze  $^{33}\text{S}$  jest dość znaczny (0.1877). To powoduje wygenerowanie szerokiego sygnału  $^{33}\text{S}$  MRJ w cząsteczce COS nawet w ciekłej cieczy ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 440\text{Hz}$ ) i raczej niekorzystne warunki rejestracji w fazie gazowej. Pomimo tego użycie zmodyfikowanej sekwencji RIDE pozwoliło uzyskać dobre wyniki – sygnał  $^{33}\text{S}$  MRJ został zaobserwowany w zakresie gęstości próbek od 0.499 aż do 0.965 mol/ L w temperaturze 323K (Q. 13).

Poprawne zdefiniowanie ekranowania jąder w cząsteczce COS wymaga określenia tzw. poprawek rotacyjno-wibracyjnych (ZPV, zero-point vibrations) i efektów temperaturowych. Oszacowania tych efektów dokonuje się często na bazie obliczeń teoretycznych. Zależności temperaturowe stałych ekranowania w cząsteczkach izotopowo podstawionych  $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$  i  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{33}\text{S}$  zostały obliczone metodą GIAO i kilku korelacyjnych funkcji falowych (Q. 8). W zakresie temperatur 170 – 420 K wkład od efektów ZPV jest znacznie istotniejszy w porównaniu z częścią pochodzącą od wzbudzeń oscylacyjnych. Różne wkłady od drgań rozciągających wiązania i deformujących kąty w cząsteczce zostały szczegółowo omówione. W zakresie badanych temperatur (278 – 373K) ekranowanie w COS zmienia się o ok. -0.25, -2.75 i -3.1 ppm odpowiednio dla jąder  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ . W omawianej pracy obliczono również uśrednione równowagowo i rotacyjno-wibracyjnie kwadrupolowe stałe sprzężenia  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ . Wyniosły one  $\chi(^{17}\text{O}) = -1.084$  MHz i  $\chi(^{33}\text{S}) = -31.46$  MHz. Obydwie te wartości wykazują dobrą zgodność z podobnymi danymi teoretycznymi i eksperymentalnymi.

Rozszerzając doświadczenia obiektów gazowych przebadano również niektóre własności cząsteczki COS w fazach skondensowanych (Q.12). COS krystalizuje w specyficznej pozycji trygonalnej grupy przestrzennej z 3 molekułami w jednostce przestrzennej. Okazuje się, że jest 6 symetrycznie zorientowanych cząsteczek COS w pierwszej sferze koordynacyjnej odległej o 4.063 Å od pierwszej centralnej molekuły, 6 w drugiej i 2 w trzeciej sferze cząsteczkowej. Takie klastry, mogą służyć jako dobry model do badania wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na ekranowanie jąder  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ .

---

<sup>25</sup> W.H. Flygare, Chem.Rev., **74** (1974) 653.

Obliczenia oparte na przybliżeniu CHF nie obiecują wyjątkowo dokładnych wyników stałych ekranowania jąder, ale uzyskane rezultaty dobrze zgadzają się z najlepszymi danymi eksperymentalnymi oraz obliczeniami *ab initio* dla jąder  $^{13}\text{C}$ . Przybliżone rezultaty dla jąder  $^{17}\text{O}$  and  $^{33}\text{S}$  pokazują tendencję z jaką następuje ich zmiana ekranowania w trakcie kondensacji siarczku karbonylu. Przedstawione dane pokazały silną zależność ekranowania  $^{33}\text{S}$  od oddziaływań międzycząsteczkowych; mogą one sięgać nawet  $\sim 30$  ppm.

Spośród całego bogactwa związków chemicznych zawierających siarkę, sześćofluorek  $\text{SF}_6$  ma wyjątkową budowę elektronową. Ta wysokosymetryczna struktura oktaedryczna ( $O_h$ ) charakteryzuje się równowagową długością wiązania S-F równą  $r_e = 1.5560(1) \text{ \AA}$ <sup>26</sup>.

Konsekwencją budowy elektronowej jest chemiczna bierność i wysoka stabilność tego związku względem większości materiałów, aż do temperatury ok.  $\sim 200$  °C. Z punktu widzenia spektroskopii MRJ wysoka symetria cząsteczki redukuje do zera gradient pola elektrycznego na jądrze siarki a linia rezonansowa  $^{33}\text{S}$  osiąga szerokość połówkową  $\sim 1\text{Hz}$ . Umożliwia to precyzyjną obserwację linii rezonansowej siarki w  $\text{SF}_6$  zarówno w cieczy jak i fazie gazowej.

Ten fakt wykorzystaliśmy do obserwacji zależności ciśnieniowej ekranowania jądra  $^{33}\text{S}$  w gazowym  $\text{SF}_6$  (Q.11). Były to pierwsze w świecie pomiary ciśnieniowe jąder siarki w fazie gazowej, w dodatku przeprowadzone na naturalnej zawartości badanego izotopu w próbkach. Ekranowanie siarki zostało zarejestrowane z dużą dokładnością ( $\sigma_0=379.90$  ppm). Wartość tą można porównać z najnowszymi obliczeniami metodami nierelatywistycznymi CC ( $\sigma_0=392.6$  ppm) oraz relatywistycznymi DFT ( $\sigma_0=350.0$  ppm)<sup>27</sup>. Widzimy rozbieżność rzędu 10-30 ppm w każdym z tych przypadków, co potwierdza zasadę, że obliczenia kwantowe jąder siarki są znacznie bardziej wymagające aniżeli te dotyczące tlenu. Brak obliczeń poprawek rotacyjno-wibracyjnych jest dodatkową komplikacją w tym porównaniu.

W następnych latach podjąłem eksperymenty z tlenkami siarki. Siarka może tworzyć różnorodne tlenki:  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2$  i całą serię tlenków pierścieniowych:  $\text{S}_5\text{O}$ ,  $\text{S}_6\text{O}$ ,  $\text{S}_7\text{O}$ ,  $\text{S}_7\text{O}_2$  i  $\text{S}_8\text{O}$ . Jedyne dwa spośród nich są trwale termodynamicznie w zwykłych warunkach, mianowicie  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Tylko w przypadku  $\text{SO}_2$  były możliwe pomiary ekranowania  $^{33}\text{S}$  w funkcji stężenia (Q.15) i wyznaczenie wartości  $\sigma_0(^{33}\text{S}) = -152.5(20)$  ppm w temperaturze 333K.

---

<sup>26</sup> V. Boudon, J.L. Doménech, D. Bermejo, H. Willner, J. Mol. Spectrosc., **228** (2004) 392.

<sup>27</sup> K. Ruud, T.B. Demissie, M. Jaszuński, J. Chem. Phys., **140** (2014) 194308.

Dodatkowo wykonałem pomiary szeregu próbek ciekłych substancji względem częstotliwości wzorcowej roztworu  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  w  $\text{D}_2\text{O}$  i wyznaczyłem ich absolutne stałe ekranowania:  $\sigma(\text{CO}_2)=798$  ppm,  $\sigma(\text{H}_2\text{S})=707.1$  ppm,  $\sigma(\text{CS}_2)=536.1$  ppm,  $\sigma(\text{SF}_6)=380.7$  ppm,  $\sigma(\text{SO}_2)=-178.5$  ppm,  $\sigma(\text{SO}_3)=270.4$  ppm. Wyniki te nie mogą wszakże zastąpić rezultatów dla izolowanych molekuł uzyskiwanych w fazie gazowej.

### *Skalarne stałe sprzężenia spinowo-spinowego z udziałem jąder $^{17}\text{O}$ i $^{33}\text{S}$*

Obserwacja skalarnych stałych sprzężenia spinowo-spinowego w widmach  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  MRJ jest wyraźnie utrudniona na skutek znacznego poszerzenia linii rezonansowych. Stąd też wynika niewielka liczba danych tego rodzaju. Do rejestracji i określenia stałych sprzężenia można wybrać obserwację dowolnego sprzęgającego się jądra. Dodatkowo do czynnika czułości rejestracji, który może być skorygowany wzbogaceniem izotopowym, trzeba wziąć pod uwagę odsprężanie kwadrupolowe, które ma miejsce jeśli relaksacja  $^{17}\text{O}$  lub  $^{33}\text{S}$  jest zbyt szybka. Aby mieć szansę zaobserwowania stałych sprzężenia  $^1J(^{17}\text{O}, ^1\text{H})$  w warunkach wymiany protonowej, szybkość procesu powinna być zminimalizowana, co w roztworach osiąga się poprzez dobór odpowiedniego pH i temperatury albo dodatku elektrolitów. Niestety nawet w optymalnych przypadkach poszerzenie kwadrupolowe  $^{17}\text{O}$  może przewyższać wartości stałych sprzężenia. Czasami takie stałe mogą być ekstrahowane z analizy kształtu pasma rezonansowego.

Zmierzone dotychczas stałe sprzężenia  $J$  (również w postaci stałej zredukowanej  $K$ ) z badań w cieczach i substancjach gazowych dla prostych cząsteczek zebrano w Tabeli 4. Wyniki pochodzą z ekstrapolacji w fazie gazowej (S.23, Q.18), pojedynczych obserwacji w gazie lub cieczy wykonanych przez autora<sup>28</sup> oraz doniesień literaturowych<sup>29</sup>. Obserwowane stałe obejmują sprzężenia przez jedno wiązanie  $^{17}\text{O}-^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}-^{17}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}-^{17}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}-^{17}\text{O}$  oraz  $^{33}\text{S}-^{19}\text{F}$ . Widzimy, że rezultaty dla ciekłych próbek wyraźnie odróżniają się od tych rejestrowanych w gazach, zwłaszcza w przypadku wody i alkoholi. Trzeba pamiętać, że stałe zredukowane  $K$  są lepszą miarą skuteczności oddziaływania jąder ze sobą aniżeli stałe  $J$ . Znajomość stałych sprzężenia z udziałem jądra  $^{33}\text{S}$  jest znacznie mniejsza aniżeli tych z udziałem tlenu. Zaledwie kilka konkretnych wartości tych stałych udało się uzyskać doświadczalnie.

---

<sup>28</sup> W.Makulski, doniesienie własne.

<sup>29</sup> J.P. Gerathanasis, Prog. NMR Spectrosc., **57** (2010) 1.

Tabela 4.

Stałe sprzężenia spinowo-spinowego z pomiarów w fazie gazowej i ciekłej.

Substancja	Warunki pomiarowe	${}^nJ(^{17}\text{O},\text{X})$ Hz	${}^nK(^{17}\text{O},\text{X})$ $\times 10^{19}\text{J}^{-1}\text{T}^{-1}$	Ref.
<u>HOH</u>	równowaga ciecz-para, 488K	-79		29
	Faza gazowa, ekstrapolacja	-78.22	48.02	
	0.1% w cykloheksanie-d <sub>12</sub> , 293K	-78.7		
	0.5mol% w nitrometanie-d <sub>3</sub>	-80.6		
	1.6mol% w nitrometanie-d <sub>3</sub> , 300K	-81.07		
	343K	-80.36		
	ciecz	-89.8	55.1	
<u>CH<sub>3</sub>OH</u>	faza gazowa, ekstrapolacja	-79.45	48.77	Q.18
	ciecz	-85.5	52.5	
<u>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</u>	faza gazowa, ekstrapolacja	-78.48	48.18	28
	ciecz	-83.6	51.3	
<u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</u>	ciecz	22	54	28
<u><sup>13</sup>CO</u>	w chloroformie-d	16.4	40	29
	w cykloheksanie	16.44		
	faza gazowa, 35atm	11.95		
<u>O<sup>13</sup>CO</u>	w chloroformie-d	16.1	39.3	
<u><sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>13</sup>CHO</u>	ciecz	28.9	70.5	28
<u><sup>15</sup>N<sup>15</sup>NO</u>	faza gazowa, 50atm.	51.47	311.6	29
<u><sup>14</sup>N<sup>14</sup>NO</u>	faza nadkrytyczna	37	314	29
	w acetonitrylu-d <sub>3</sub>	35.5		
<u><sup>33</sup>SF<sub>6</sub></u>	faza gazowa, ekstrapolacja	-250.95	288.8	Q.11
	ciecz	-251.6		
	faza nadkrytyczna	-251.4		
	w acetonitrylu	-253.38		
	faza nematyczna ZLI 3125	-253.9 <sup>15</sup>		

$$* J_{\text{KL}} = h \frac{\gamma_{\text{K}}}{2\pi} \cdot \frac{\gamma_{\text{L}}}{2\pi} \cdot K_{\text{KL}}$$

Jedyną, dobrze określoną w różnych warunkach eksperymentalnych, jest stała sprzężenia  ${}^1J(^{33}\text{S}, ^{19}\text{F})$  w cząsteczce sześćfluorku siarki SF<sub>6</sub>. Dzięki opisanym już poprzednio korzystnym atrybutom tej cząsteczki znamy  ${}^1J(^{33}\text{S}, ^{19}\text{F})$  zarówno w czystej cieczy, różnych roztworach, stanie nadkrytycznym jak i w gazie (Q.11) oraz w fazach nematycznych<sup>15</sup>. Wartość stałej zmienia się niewiele, nie więcej aniżeli o 2%. W konsekwencji pozwala to wnioskować, że struktura cząsteczki SF<sub>6</sub>, w szczególności długość wiązania S-F, jest niezależna od stanu skupienia, w jakim się ona znajduje. Obliczenia kwantowo-chemiczne

metodą DFT nie dają dobrych wyników i pomimo zastosowania szeregu różnych funkcjonalów są przeszacowane o ok. 20%<sup>30</sup>.

### 3.3.4 Inne efekty obserwowane w widmach MRJ

#### *Zmiana ekranowania jąder przy przejściu z gazu do cieczy*

Przez porównanie wartości ekranowania jąder w gazie oraz czystej cieczy lub w roztworze łatwo określić tzw. różnicę ekranowania  $\Delta\sigma_{gl}$  przy przejściu z gazu do cieczy albo roztworu ciekłego. Wartość numeryczną tego parametru definiuje się jako:

$$\Delta\sigma_{gl} = \delta_{liq} - \delta_{gas} - (4\pi/3)\chi_v \quad (7)$$

gdzie  $\chi_v$  jest objętościową podatnością ciekłej substancji. Najlepiej, jeśli to możliwe, stosować w powyższym wzorze  $\delta_{gas}$  jako wielkość ekstrapolowaną do ciśnienia zerowego. Wtedy parametr ten jest dobrą miarą oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie ciekłej. Parametry tego typu mogą być weryfikowane w obliczeniach kwantowo-chemicznych zwłaszcza jeśli dotyczą wszystkich jąder w badanej molekuale. W Tabeli 5 przedstawiono serię wyników różnicy ekranowania przy zmianie stanu skupienia ( $\Delta\sigma_{GL}$ ) małych cząsteczek zawierających atom tlenu-17.

Parametr obliczany jako różnica ekranowania określonego jądra w gazie i cieczy odzwierciedla wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych przy przejściu z gazu do czystej cieczy, a więc pozwala określić jak silna jest asocjacja w cieczy i z oddziaływaniami jakich jąder jest związana. W przypadku tlenowych związków chemicznych, zwykle silnie polarnych (jak alkohole czy kwasy) te efekty są znaczące, np: -38.22 ppm dla wody, +24.3 ppm dla aldehydu octowego, itd. Co więcej, efekty oddziaływania międzycząsteczkowego potrafią zmieniać ekranowania w przeciwnych kierunkach. Parametr ten stanowi bardzo ostre kryterium poprawności przeprowadzanych obliczeń teoretycznych, ponieważ nie tylko wymaga wykonania skomplikowanych obliczeń ekranowania jąder izolowanej cząsteczki, ale także uwzględnienia oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie ciekłej. Te ostatnie są zdecydowanie trudniejsze, zwłaszcza w odniesieniu do cieczy zasocjowanych silnymi oddziaływaniami elektrostatycznymi lub kierunkowymi jak np. typowe wiązania wodorowe.

---

<sup>30</sup> W. Deng, J.R. Cheeseman, M.J. Frisch, J.Chem. Theory Comput., **4** (2006) 1028.

Tabela 5.

Zmiany ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  przy zmianie stanu skupienia z gazowego na czystą ciecz w temperaturze 300K.

Cząsteczka/Jądro	$\Delta\sigma_{\text{GL}}$	Cząsteczka/Jądro	$\Delta\sigma_{\text{GL}}$
Water, $\text{H}_2\text{O}$	-36.2 <sup>31</sup> -38.22	Trimethylene oxide, $(\text{CH}_2)_3\text{O}$	0.9
Fluorine monoxide, $\text{F}_2\text{O}$	-18 <sup>17</sup>	Trifluoroacetic anhydride, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CO}$	3.3
Methyl acetate, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	-8.6	Methyl acetate, $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_3$	5.4
Methyl formate, $\text{HCOOCH}_3$	-8.6	Methyl trifluoroacetate, $\text{CF}_3\text{C(O)OCH}_3$	6.3
Methanol, $\text{CH}_3\text{OH}$	-8.3	Vinyl formate, $\text{HC(O)OC}_2\text{H}_5$	8.0
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-8.7	Ethyl formate, $\text{HC(O)OC}_2\text{H}_5$	8.1
Methyl ether, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-5.19	Methyl formate, $\text{HC(O)OCH}_3$	9.2
(333K)	-4.86	Acetyl chloride, $\text{CH}_3\text{COCl}$	11.0
$(\text{CD}_3)_2\text{O}$	-4.96	Propionaldehyde, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	16.1
(333K)	-4.67	Acetone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	19.7
Ethyl ether, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-2.5	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	20.1
Furan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	-2.4	Acetaldehyde, $\text{CH}_3\text{CHO}$	24.3
1,3-Dichlorotetrafluoroacetone, $(\text{CF}_2\text{Cl})_2\text{CO}$	2.1		

Z wyników przedstawionych w powyższej tabeli wynika, że jądra tlenu w alkoholach i w mniejszym stopniu w eterach ulegają odekranowaniu podczas gdy jądra tlenu w podstawnikach karbonylowych większemu przesłanianiu przez elektrony przy przejściu od fazy gazowej do czystej cieczy. Najwięcej uwagi zarówno w teorii jak i praktyce przyciągała jednak wartość  $\Delta\sigma_{\text{GL}}$  dla cząsteczki wody. Nowe dane uzyskane w ściśle określonej temperaturze 300 K z cieczy oraz gazu (Q. 10) mają znaczną przewagę nad powszechnie dotąd cytowanymi wartościami, których wynik otrzymano w trudnych warunkach pomiarowych, w wysokiej temperaturze 110 °C przy ciśnieniu 1-2 atm w układzie dwufazowym<sup>31</sup>. Obydwa sygnały  $^{17}\text{O}$  są w tych warunkach bardzo szerokie i wynoszą ~3ppm co poważnie zwiększa błąd oznaczenia. Silny ujemny efekt oznacza wzrost ekranowania w

<sup>31</sup> A.E. Florin, M. Alei, J.Chem.Phys., **47** (1967) 4268.

cząsteczce umieszczonej w gazie w porównaniu z cząsteczką zasocjowaną w cieczy. Podobny ale słabszy efekt występuje w alkoholach i związany jest z obecnością wiązań wodorowych. Obserwacje zmian ekranowania jąder  $^{33}\text{S}$  w przypadku zmiany stanu skupienia badanych substancji są nieliczne. Szerzej zbadano przypadek sześćofluorku  $\text{SF}_6$  rozpuszczonego w szeregu rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych (Q. 9). Wpływ rozpuszczalnika okazuje się być w tym przypadku nieznaczny. Parametry ekranowania przedstawione w Tabeli 5 są miarą procesów asocjacji czystych cieczy i stanowią dobry punkt wyjścia do symulowania różnymi metodami chemii kwantowej (metodami klasterów, ośrodka ciągłego, dynamiki molekularnej) struktury ciekłych rozpuszczalników. Tego typu symulacje są obecnie bardzo rzadkie i znane jedynie dla wybranych obiektów<sup>32</sup>.

#### *Efekty izotopowe w przesunięciu chemicznym i stałych sprzężenia spinowo-spinowego*

Efekty izotopowe, tak popularne w różnych działach spektroskopii atomowej i cząsteczkowej można podzielić na międzycząsteczkowe (rozpuszczalnikowe) i wewnątrzcząsteczkowe. Te drugie są znacznie ważniejsze i częściej badane w MRJ. Gdy w cząsteczce chemicznej następuje podstawienie izotopowe, każde sąsiednie jądro doznaje niewielkiej modyfikacji swoich parametrów spektralnych. Jeśli wzbogacenie izotopowe jest niższe niż 100%, obserwuje się linie rezonansowe zarówno w podstawionym jak i niepodstawionym związku chemicznym w proporcjach stosownych do ich statystycznego rozkładu ilościowego. Oscylacje anharmoniczne i bezwładnościowe zniekształcenia molekuly powodują, że długości wiązań oraz kąty pomiędzy wiązaniami zależą od mas atomów tworzących cząsteczkę. Towarzyszące temu zmiany ekranowania jąder są przyczyną obserwowanych efektów izotopowych parametrów MRJ. Zjawiska izotopowe pomimo ich niewielkich wartości są powszechne w większości technik spektralnych.

Efekty izotopowe w przesunięciu chemicznym można zdefiniować w oparciu o skalę przesunięcia chemicznego ( $\delta$ ) albo stałych ekranowania ( $\sigma$ ):

$${}^n\Delta X({}^m/M\text{Y}) = \delta_x({}^M\text{Y}) - \delta_x({}^m\text{Y}) = \sigma_x({}^m\text{Y}) - \sigma_x({}^M\text{Y}) \quad (8)$$

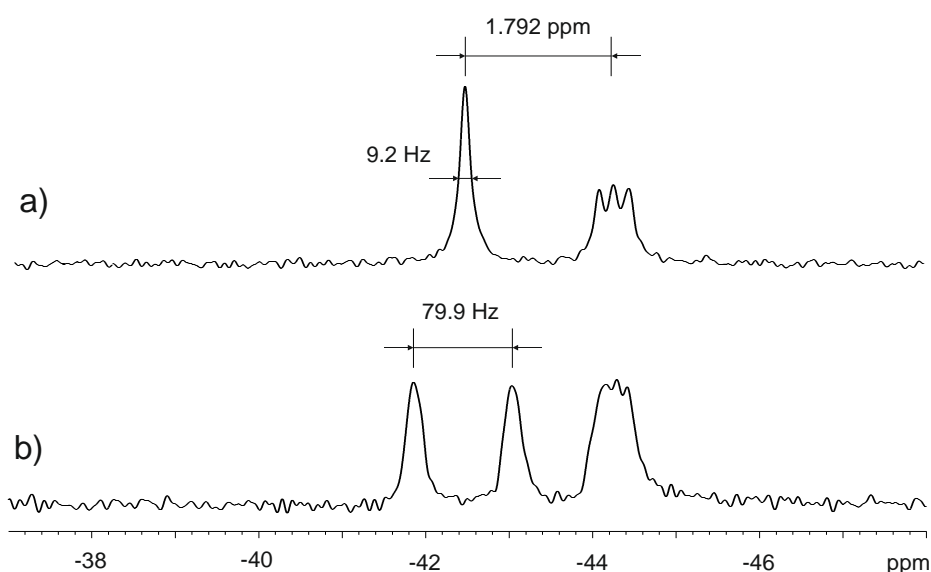
gdzie  $n$  oznacza liczbę wiązań pomiędzy jądrami a  $m$  i  $M$  masy izotopomerów. Tak zdefiniowane efekty izotopowe były w przeszłości szeroko badane zarówno z punktu widzenia praktyki jak i teorii. Wiele tego typu danych zebrano dla jąder o spinach  $\frac{1}{2}$ . Znacznie mniej wiadomo o tych efektach w rezonansie  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ .

---

<sup>32</sup> M. Cossi, O. Crescenzi, J.Chem.Phys., **118** (2003) 8863.



Jak już kilkakrotnie wspomniano, efektywne relaksacje obu omawianych jąder w przeważającej liczbie przypadków nie pozwalają na precyzyjną obserwację linii rezonansowych, a co za tym idzie również subtelnych efektów izotopowych. Jednym z wyjątków są podstawienia w rodzaju deuter/proton w różnych grupach podstawników. Przykładem mogą być różne cząsteczki dimetyloeterów:  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCD}_3$  i  $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ . Obliczone wartości efektów izotopowych przy potrójnym podstawieniu są następujące:  ${}^2\Delta^{17}\text{O}({}^{21}\text{H}) = -1.30(2)$  ppm i  $1.29(2)$  ppm i są addytywne w granicach błędu pomiarowego (Q.16). Podstawienie pojedynczym atomem deuteru daje zatem ok. 0.43 ppm wzrostu ekranowania obserwowanego jądra tlenu-17.



Rysunek 5.

Efekt izotopowy obserwowany w widmie 67.861 MHz  ${}^{17}\text{O}$  MRJ związany z podstawieniem H/D w grupie hydroksylowej metanolu w fazie gazowej: a) drugorzędowy efekt izotopowy, b) widoczne rozszczepienie sygnału jądra  ${}^{17}\text{O}$  sprzężonego z protonem grupy OH.

Bardziej spektakularny przykład pomiaru efektów izotopowych stanowi cząsteczka metanolu (Q.18). W przypadku podstawienia izotopowego H/D w grupie hydroksylowej metanolu obserwujemy w cieczy  ${}^1\Delta^{17}\text{O}({}^{21}\text{HO}) = -1.60$  ppm podczas gdy w fazie gazowej jeszcze wyraźniejszy efekt  ${}^1\Delta^{17}\text{O}({}^{21}\text{HO}) = -1.85$  ppm. Omawiana praca dostarcza wielu precyzyjnych wyników efektów izotopowych mierzonych w rezonansie  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  i  ${}^{17}\text{O}$ ; została też szybko dostrzeżona i stała się inspiracją do wykonania zaawansowanych obliczeń ekranowania poszczególnych jąder z uwzględnieniem efektów rotacyjno-wibracyjnych i zastosowaniem dużych baz obliczeniowych<sup>33</sup>. Zgodność wyników jest imponująca i mieści się w setnych

<sup>33</sup> A.A. Auer, Chem.Phys.Lett., **467** (2009) 230.

częściach ppm. Obydwie wzmiankowane prace stanowią dobry przykład uzupełniania się teorii i praktyki spektroskopowej w dziedzinie MRJ.

Interesującym zagadnieniem jest obserwacja obecności różnych izotopów tlenu ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ ) oraz siarki ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  i  $^{36}\text{S}$ ) poprzez innego rodzaju jądra obecne w cząsteczkach, n.p.  $^1\text{H}$  albo  $^{19}\text{F}$ , a więc tzw. drugorzędowych efektów MRJ. Szczególnie jądra fluoru są specjalnie predestynowane do pomiaru subtelnych różnic w częstotliwościach z powodu ich szerokiego zakresu widmowego (1000 ppm), wysokiej czułości i połówkowej wartości spinu jądrowego. Wyjątkowo spektakularne pomiary tego rodzaju udało się przeprowadzić dla cząsteczki  $\text{SF}_6$  w fazie ciekłej gdzie zaobserwowano bardzo słaby sygnał  $^{19}\text{F}$  MRJ od izotopomeru  $^{36}\text{SF}_6$  o tak małym rozpowszechnieniu naturalnym jak 0.02% (R.27). Wszystkie wartości ekranowania  $^{19}\text{F}$  systematycznie rosną poczynając od  $^{32}\text{SF}_6$  przez  $^{33}\text{SF}_6$ ,  $^{34}\text{SF}_6$  do  $^{36}\text{SF}_6$ . Wyniki dla gazu są zupełnie analogiczne co dowodzi, że proces kondensacji mało wpływa na mierzone efekty izotopowe. Wyniki te zostały potwierdzone dla omawianego już wcześniej zagadnienia wpływu ośrodka termotropowego LC na strukturę omawianej cząsteczki.

#### *Jądrowe momenty magnetyczne z widm MRJ*

Cząstki elementarne charakteryzuje się podając ich podstawowe własności fizyczne t.j. masę (m), ładunek elektryczny (q) i moment magnetyczny ( $\mu$ ). Te same wielkości charakteryzują takie cząstki jak proton i neutron, a także jądra atomowe. Moment magnetyczny jądra X wyrażamy w postaci:

$$\mu_X = g_X \mu_N I_X / \hbar \quad (9)$$

gdzie  $I_X$  jest tzw. spinem,  $g_X$  jest czynnikiem jądrowym  $g$  jądra X oraz stałą  $\mu_N = e \hbar / 2m_p$  (gdzie  $m_p$  jest masą protonu) zwaną magnetonem jądrowym  $\mu_N = 5.05078353(13) \times 10^{-27}$  J/T.

W zewnętrznym polu magnetycznym zorientowanym wzdłuż osi z jądro o spinie I może przyjąć  $2I + 1$  orientacji z  $I_Z = m_I \hbar$  gdzie  $-I \leq m_I \leq I$ . W doświadczeniu MRJ można wyznaczyć jedynie  $\mu_X$ , maksymalny rzut momentu magnetycznego na oś zewnętrznego pola związanego z  $I_X$ :

$$\mu_X = \hbar \gamma_X I_X = \mu_N g_X I_X \quad (10)$$

gdzie  $\gamma_X$  i  $g_X$  oznacza współczynnik magnetogiryczny i czynnik jądrowy  $g$  samego jądra.

Częstotliwość rezonansowa  $\nu_X$  jądra X w próbce izotropowej wynosi:

$$\hbar \nu_X = \Delta \mu_X^z (1 - \sigma_X) B_z \quad (11)$$

gdzie  $B_z$  jest zewnętrznym polem magnetycznym,  $\sigma_X$  jest stałą ekranowania. W eksperymencie MRJ obserwuje się przejścia pomiędzy stanami spinowymi, które różnią się o jednostkę ( $\Delta I_X^z = 1$ ) i częstotliwość jest proporcjonalna do  $\Delta\mu_X^z = \mu_X \Delta I_X^z / I_X$ . Absolutna stała ekranowania ( $\sigma_X$ ) określa ekranowanie jądra w cząsteczce względem samego jądra. Absolutne stałe ekranowania mogą pochodzić z badań eksperymentalnych albo pochodzić z coraz to dokładniejszych obliczeń typu *ab initio*. Równanie (11) można wykorzystać do analizy stosunku częstotliwości MRJ dla pary różnych jąder (Q.17). Używaliśmy dwóch postaci równań<sup>34</sup>, pierwszego:

$$\Delta\mu_Y^z = \frac{\nu_X}{\nu_Y} \cdot \frac{(1 - \sigma_X)}{(1 - \sigma_Y)} \cdot \Delta\mu_X^z \quad (12)$$

umożliwiającego obliczenie momentu magnetycznego  $\mu_Y$ , gdy wszystkie pozostałe wielkości są znane. Albo drugiego, w celu sprawdzenia zgodności nowych wartości jądrowych momentów i ekranowania jąder magnetycznych w cząsteczkach można zastosować inną formę równania (12):

$$\sigma_X = 1 - \frac{\nu_X}{\nu_Y} \cdot \frac{\mu_X}{\mu_Y} \cdot (1 - \sigma_Y) \quad (13)$$

Wzory (12) i (13) stosujemy do każdej pary jąder w badanej cząsteczce. W obliczeniach (Q.17) uwzględniono stosunki częstotliwości i przesunięcia chemiczne zmierzone w tej pracy z widm odpowiednich gazów. Następnie obliczono odpowiednie stałe ekranowania. Momenty magnetyczne jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  zostały w ten sposób określone z dużą dokładnością. Do badań wytypowano cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  oraz  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SF}_6$ . Nowe wartości momentów magnetycznych badanych jąder zamieszczono w Tabeli 1.

Równanie (13) może zostać zastosowane do obliczania ekranowania sygnałów MRJ wprost w rejestrowanym widmie. Wystarczy przyjąć za jądro wzorcowe sygnał  $^2\text{H(D)}$  rozpuszczalnika, stosowane do stabilizacji wartości pola w systemie „lock”-u spektrometru MRJ. Wówczas częstość rezonansowa  $^2\text{H(D)}$  może być traktowana jako wzorzec wtórny<sup>35</sup>. Uzyskane w ten sposób wzory na skalowanie widm tlenowych i siarkowych przedstawiono poniżej:

$$\sigma_{\text{O}} = 1 - 1.1320528(1 - \sigma_{\text{D}}^*) \quad (14)$$

$$\sigma_{\text{S}} = 1 - 1.9994642(1 - \sigma_{\text{D}}^*) \quad (15)$$

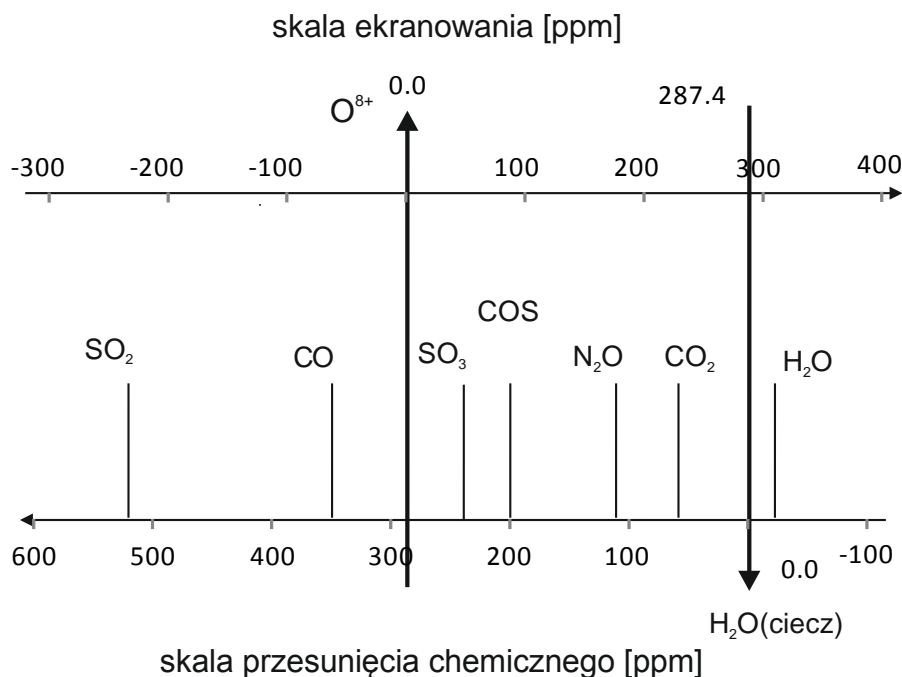
<sup>34</sup> K. Jackowski, M. Jaszński, Concepts Magn. Reson.A, **30** (2007) 246.

<sup>35</sup> K. Jackowski, M. Jaszński, M. Wilczek, J.Phys.Chem.A, **114** (2010) 2471.

Ekranowania większości deuterowanych rozpuszczalników zostały precyzyjnie zmierzone i są ogólnie dostępne. Zastosowanie powyższych relacji nie usuwa niestety problemu podatności magnetycznej próbki i mogą być ściśle zastosowane w przypadku próbek sferycznych.

### 3.3.5 Podsumowanie i perspektywy

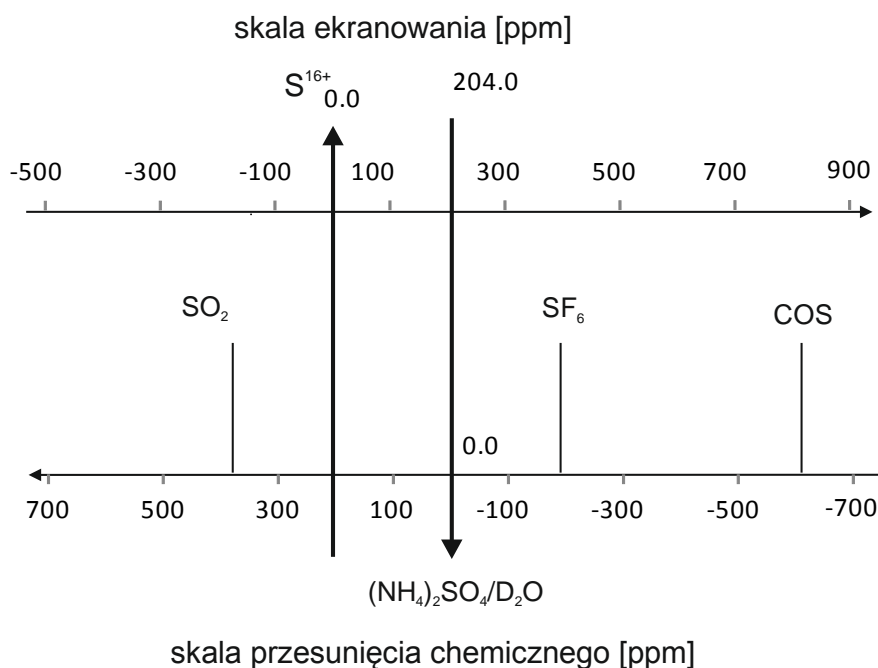
Trudno jest znaleźć w układzie okresowym jądra tak trudne w pomiarze MRJ jak tlen-17 i siarka-33 a jednocześnie tak ważne z punktu widzenia współczesnej chemii. Wynika to z ich niskiego rozpowszechnienia naturalnego w przyrodzie ( 0.038 i 0.76% ), jak i znacznych wartości elektrycznych momentów kwadrupolowych (-0.026 i -0.064 barn). Do czasu podjęcia przez mnie badań w tej dziedzinie nasza wiedza o roli widm MRJ  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  w interpretacji problemów chemicznych była ograniczona do jakościowych wniosków i jedynie pojedyncze pomiary zostały wykonane w fazie gazowej. Dopiero 15 lat temu przeprowadzono pierwsze systematyczne pomiary rezonansu tych jąder w fazie gazowej. Większość z nich została zainicjowana i przeprowadzona w Laboratorium Spektroskopii MRJ w Wydziale Chemii U.W.



Rysunek 6.

Przesunięcia chemiczne i ekranowania  $^{17}\text{O}$  MRJ szeregu prostych cząsteczek w fazie gazowej względem sygnału ciekłej  $\text{H}_2\text{O}$ .

Schematy zależności wartości przesunięć chemicznych ( $\delta$ ) i magnetycznego ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  w skali absolutnej ( $\sigma$ ) dla cząsteczek w fazie gazowej przedstawiono na rysunkach 6 i 7. Na schematach uwzględniono jedynie te substancje, dla których uzyskano rezultaty dla izolowanych cząsteczek. Widzimy, że rezonans  $^{17}\text{O}$  obejmuje znacznie większą grupę związków chemicznych aniżeli rezonans  $^{33}\text{S}$ . Ma to swoje konsekwencje, dlatego skala tlenowa jest znacznie lepiej udokumentowana zarówno pod względem doświadczalnym jak i teoretycznym. Warto zauważyć, że zakres widmowy jąder  $^{17}\text{O}$  jest znacznie szerszy od tego podanego na rysunku powyżej. Do najsilniej ekranowanych jąder należą te w cząsteczce ozonu  $\text{O}_3$  (1598, 1032 ppm), a do najbardziej odsłanianych jądro tlenu w  $\text{F}_2\text{O}$  (-493.6 ppm). W sumie daje to imponujący zakres widmowy przeszło 2000 ppm. Wydaje się, że skala absolutnego ekranowania dla tego jądra jest znana z błędem mniejszym aniżeli 5 ppm. Zainteresowanie problemem ostatecznego uzgodnienia tej skali nie maleje. Już w trakcie opracowywania tego przeglądu ukazała się praca Komorovsky'ego<sup>36</sup>, który przeprowadził skorygowane obliczenia ekranowania w oparciu o nową wartość stałej rotacyjnej obserwowanej w strukturze subtelnej widm mikrofalowych dla cząsteczki wody  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ <sup>37</sup>.



Rysunek 7.

Przesunięcia chemiczne i ekranowania  $^{33}\text{S}$  MRJ szeregu prostych cząsteczek w fazie gazowej względem sygnału  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  w  $\text{D}_2\text{O}$ .

<sup>36</sup> S. Komorovsky, M. Repisky, E. Malkin, K. Ruud, J. Gauss, J.Chem.Phys., **142** (2015) 091102.

<sup>37</sup> C. Puzzarini, G. Cazzoli, M. Harding, J. Vázquez, J. Gauss, J.Chem.Phys., **131** (2009) 234304.

Przedstawiona wartość ekranowania różni się istotnie od przyjmowanych poprzednio (325.7 ppm co daje -60.6 ppm dla CO) i wymaga dalszej krytycznej weryfikacji. Dlatego zaplanowałem i częściowo zrealizowałem prace polegające na użyciu atomów  $^3\text{He}$  w mieszaninie z  $\text{C}^{17}\text{O}$  dla weryfikacji ekranowania jąder  $^{17}\text{O}$  według przedstawionej powyżej procedury analitycznej.

Skala absolutnego ekranowania jąder  $^{33}\text{S}$  jest znacznie gorzej zbadana doświadczalnie w fazie gazowej. Błąd w jej wyznaczeniu może sięgać kilkunastu ppm lub więcej. Wydaje się, że kluczowym krokiem w ustaleniu skali absolutnego ekranowania mogły by być eksperymenty z użyciem siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ), szczególnie że zaawansowane obliczenia dla tej molekuly są już gotowe<sup>36</sup>. Szczególnie istotne jest rozszerzenie badań rezonansu  $^{33}\text{S}$  w fazie gazowej. Wydaje się, że byłoby to możliwe w przypadku cząsteczek  $\text{CS}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  pod warunkiem wzbogacenia ich w jądra siarki-33.

Obecnie nasza wiedza na polu naukowym spektroskopii  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  MRJ jest znacznie szersza i głębsza aniżeli przedtem. Widać potrzebę rozszerzenia zestawu badanych związków o tak ważną molekulę jak  $\text{O}_3$  (ozon), której ekranowanie, rekordowo duże w obu pozycjach, zmierzono tylko w niskich temperaturach i ciele stałym. Na pewno warto wrócić do pomiarów stałej sprzężenia w cząsteczce  $\text{F}_2\text{O}$ , która wyznaczona jest z wyjątkowo dużym błędem pomiarowym. Obydwa wymienione tu gazy uchodzą wśród teoretyków za wyjątkowo trudne do obliczeń kwantowych.

Kluczowe dla rozwoju tematyki badawczej omówionej w niniejszym szkicu było opracowanie metodyki pracy z gazowymi mieszaninami gazowymi do układów dwu i trójskładnikowych w zastosowaniu do pomiarów MRJ. Obejmuje ona zarówno aparaturę próżniową jak i przygotowanie ampuł ze szkła borokrzemianowego bezpiecznych w operowaniu w warunkach laboratoryjnych. Metodykę tą zastosowałem do pomiarów rezonansu jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$ . Dalszy rozwój eksperymentalnych technik pomiarowych MRJ w konsekwencji przyspieszy rozwój obliczeń kwantowo-mechanicznych parametrów MRJ w tym relatywistycznych (*gros* wyników teoretycznych przywoływanych w tym przeglądzie dotyczy obliczeń w przybliżeniu nierelatywistycznym). Perspektywy dalszych badań są wciąż szerokie i są związane z unowocześnianiem technik pomiarowych MRJ.

Za najważniejsze osiągnięcie mojej pracy naukowej uznaję wyznaczenie momentów magnetycznych jąder  $^{17}\text{O}$  i  $^{33}\text{S}$  z niepewnością pomiarową rzędu 0.01 %. Tego typu wyniki należą do najdokładniej wyznaczanych wartości fizyko-chemicznych. Rezultaty zgromadzone metodami MRJ także dla wielu innych jąder można znaleźć na stronie internetowej:

<http://ww2.icho.edu.pl/ZXXII/node1.html>.

#### 4. Nagrody, staże krajowe i zagraniczne, stypendia, szkolenia

Otrzymałem następujące nagrody:

- Dziekana Wydziału Chemii w latach 1982, 1984, 1987, 1988 i 1991 w uznaniu za wkład pracy i wyróżniający się stosunek do powierzonych obowiązków,
- stypendia naukowe Rektora UW za wybitne wyniki w pracy badawczej w latach: 2003, 2005 i 2007,
- nagrody jubileuszowe Rektora UW z okazji 20, 25, 30 i 35 lat działalności zawodowej,
- nagrodę naukową II stopnia „za opracowanie metody pomiaru ekranowania NMR w funkcji gęstości gazu” przyznaną przez Radę Wydziału Chemii UW w roku 2012.
- 11.06.2014 r. otrzymałem Złoty Medal za Długoletnią Służbę (I stopnia).

Odbyłem roczny staż zagraniczny (post-doc) w Wydziale Nauk Przyrodniczych w Uniwersytecie Quebec/Kanada w laboratorium fotochemicznym prof. Guy J. Collina od 06.09.1985 do 06.09.1986.

Odbyłem szkolenia:

- udział w Kursie MRJ w Laboratorium Aplikacyjnym f-my Varian w Darmstadt/Niemcy 14-23 marzec 1994;
- udział w Kursie MRJ Międzyuczelnianego Laboratorium MRJ w Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 19-21 czerwca 1996;
- udział w szkole z zakresu podstaw techniki próżniowej Polskiego Towarzystwa Próżniowego i Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2004;
- udział w Szkole Spektroskopii NMR, Łódź, 18 maja 2007.

#### 5. Udział w projektach naukowych

Tematy realizowane w Wydziale Chemii z moim udziałem:

##### 1. Grant KBN 2 P303 007 07

*Badania wpływu oddziaływań międzymolekularnych na ekranowanie jąder  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{19}\text{F}$  w gazach, cieczach i ciałach stałych za pomocą pomiarów NMR wysokiej zdolności rozdzielczej i kwantowo-mechanicznych obliczeń ab initio*

(realizowany w latach 1994-7, kierownik: prof. dr hab. K.Jackowski);

##### 2. Grant KBN 2 T09A 008 16

*Analiza efektów międzymolekularnych w przesunięciach chemicznych i stałych sprzężenia spinowo-spinowego multijądrowego rezonansu magnetycznego NMR*

(realizowany w latach 1999-2001, kierownik: prof. dr hab. K.Jackowski);

##### 3. Grant KBN 4 T09A 035 23

*Badania wpływu oddziaływań międzymolekularnych i temperatury na magnetyczne ekranowanie jąder i sprzężenia spinowo-spinowe NMR w fazie gazowej*

(realizowany w latach 2002-5, kierownik: prof. dr hab. K.Jackowski);

4. Grant na badania dla NESTEC LTD (Szwajcaria)

*Storage test study by  $^{33}\text{S}$  NMR technique on coffee aroma distillate model*

(realizowany w latach 2005-6, kierownik: prof. dr hab. K. Jackowski);

5. Grant MN i SW N N204 244134

*Magnetyczne ekranowanie  $^3\text{He}$  i innych jąder w roztworach gazowych: badania eksperymentalne w zakresie spektroskopii NMR oraz modelowania metodami chemii teoretycznej i kwantowej fizyki statystycznej*

(realizowany w latach 2008 -11, kierownik: prof. dr hab. K. Jackowski);

6. Grant NCN: DEC-2011/01/B/ST4/06588, GR-4002

*Uniwersalna standardyzacja widm NMR na podstawie bezpośrednich pomiarów i obliczeń kwantowo-chemicznych magnetycznego ekranowania jąder w molekułach*

(realizowany w latach 2011-2014, kierownik: prof. dr hab. Karol Jackowski);

7. BST-132616/2008

*Badania oddziaływań międzymolekularnych metodami multijądrowej spektroskopii NMR i obliczeń ab initio*

(kierownik: prof. dr hab. Karol Jackowski);

8. 120-501/68/BW-1522/21/2001

*Rezonans magnetyczny jąder metali jako narzędzie badań oddziaływań substrat-receptor*

(zrealizowany w 2001 r., indywidualny);

9. 120-501/68/BW-1562/21/2002

*Faza nadkrytyczna  $\text{C}_2\text{F}_6$  jako nowe medium w badaniach parametrów spektralnych widm NMR*

(zrealizowany w 2002 r., indywidualny);

10. 120-501/68-BW-1681/9/05

*Efekty izotopowe ciężkich atomów w widmach MRJ*

(zrealizowany w 2002-5, indywidualny).

## **6. Działalność naukowo-dydaktyczna i organizacyjna**

1976 - 1981 Pracownia Radiochemii i Chemii Radiacyjnej.

1982 - 1984 Pracownia Chemii Analitycznej i Nieorganicznej. Ćwiczenia z zakresu widm elektronowych i oscylacyjnych.

1996 - 1999 Pracownia Chemii Fizycznej. Ćwiczenia z zakresu kinetyki chemicznej, spektroskopii UV/VIS oraz chemii fizycznej.



1999 - 2015 Pracownia Chemii Analitycznej i Nieorganicznej. Ćwiczenia z zakresu budowy związków kompleksowych, wyznaczania abundancji izotopów pierwiastków, analizy ilościowej metodą MRJ.

Pracownia Chemii Analitycznej i Nieorganicznej dla Biologów. Praca organizacyjna.

Analiza instrumentalna dla makrokierunku Inżynieria Nanostruktur i Energetyka i Chemia Jądrowa. Ćwiczenia z zakresu wymiany izotopowej metodą MRJ.

Udział w tzw. ID. Lab. (indywidualnych laboratoriach dla studentów) nt.: *Stale sprzężenia spinowo-spinowego NMR w małych molekułach z pomiarów w fazie gazowej w 2008/9 r.*

Opieka nad 3 pracami magisterskimi:

- Marcina Wilczka (obrona 2000), temat: *Wpływ oddziaływań międzymolekularnych na przesunięcia chemiczne  $^{33}\text{S}$  NMR sześciofluorku siarki*
- Anny Szyprowskiej (obrona 2009) temat: *Badania przesunięć chemicznych  $^{11}\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$  i  $^{19}\text{F}$  molekuly  $\text{BF}_3$  w fazie gazowej*
- Magdaleny Donten (obrona 2010), temat: *Oznaczanie związków perfluorowanych i całkowitego fluoru organicznego metodami chromatograficznymi i NMR.*

Kierownik naukowy 2 prac magisterskich:

- Agaty Wikiel (obrona 2009) temat: *Przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR oraz sprzężenia spinowo-spinowe w gazowym aldehydzie octowym*
- Mateusza Godlewskiego (2014, proces w toku) temat: *Badanie  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{17}\text{O}$  NMR różnych izotopomerów alkoholu etylowego w fazie ciekłej i gazowej.*

## 7. Działalność społeczna

Od 01.09.1981 należę do NSZZ „Solidarność”.

W kadencji 2006 - 2010 i 2011 - 2015 byłem Przewodniczącym Komisji Wydziałowej NSZZ „Solidarność” w Wydziale Chemii UW. W kadencji 2006 - 2010 Z-cą Przewodniczącego byłem Komisji Zakładowej NSZZ „Solidarność” Uniwersytetu Warszawskiego.

Od 2002 r Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Od 2015 r. Członek Polskiego Towarzystwa Nukleonowego.

Przewodniczący *Fundacji na rzecz budowy pomnika Jana III Sobieskiego w Wilanowie* w Warszawie w latach 1999 - 2002.