

Streszczenie

Nanostruktury supramolekularne są obserwowane w wielu fazach niekryształicznych, szklach i cieczech, gdzie molekuly oddziałują ze sobą poprzez słabe wiązania międzycząsteczkowe i asocjują w klastry o różnej wielkości i architekturze. Ze względu na zachodzenie procesu asocjacji molekuł w wielu biologicznie istotnych układach takich jak polisacharydy, polimery, białka tworzące DNA, jest to przedmiot szeroko prowadzonych badań. W ramach przygotowanej pracy doktorskiej badane były modelowe związki asocjujące poprzez wiązanie wodorowe – alkohole monohydroksylowe, różniące się długością łańcucha alkilowego, rodzajem pierścienia węglowego lub umiejscowieniem grupy hydroksylowej. Główną metodą badania struktury supramolekularnej tych układów w stanie ciekłym była dyfrakcja rentgenowska w szerokim zakresie kątów rozpraszania. Otrzymane dane dyfrakcyjne były analizowane w postaci czynnika struktury oraz funkcji rozkładu par atomów. Dodatkowo wykonano symulacje metodą dynamiki molekularnej w celu znalezienia modeli cieczy asocjujących. Wybór odpowiedniego pola siłowego umożliwił otrzymanie układów, dla których obliczone dane dyfrakcyjne wykazały bardzo dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi. Teoretyczne modele dostarczyły wielu informacji o strukturze badanych alkoholi, niemożliwych do otrzymania na podstawie danych eksperymentalnych, takich jak cząstkowe funkcje rozkładu par atomów, dystrybucje wielkości klastrów supramolekularnych czy czasy życia wiązań wodorowych. Pokazano, że stopień asocjacji i preferowany typ tworzonych klastrów w izomerach alkoholi jest ściśle związany z położeniem grupy hydroksylowej w molekułe. W porównaniu z prostymi cząsteczkami alkoholi, w przypadku molekuł z pierścieniem węglowym zdolność do tworzenia klastrów związanych wodorowo jest ograniczona. Co więcej, wykazano, że aromatyczność pierścienia w molekułe powoduje wystąpienie dodatkowych oddziaływań międzycząsteczkowych i wzrost heterogeniczności struktury. Ważnym punktem było opracowanie charakterystyki procesu asocjacji molekuł w różnych warunkach termodynamicznych. W celu eksperymentalnego zbadania struktury cieczy pod wysokim ciśnieniem wykonano synchrotronowe badania dyfrakcyjne w kowadłach diamentowych. Uzyskano unikalne dane dyfrakcyjne, które zinterpretowane wraz z wynikami symulacji ujawniły propagację agregacji poprzez wiązania wodorowe pod wysokim ciśnieniem. Ponadto, ich zestawienie z wynikami efektu zmian temperatury pokazało odmienny wpływ energii kinetycznej molekuł oraz globalnej gęstości na proces asocjacji. Wyniki omawianych badań zawarte zostały w czterech publikacjach naukowych będących podstawą pracy doktorskiej. Prezentowane badania są istotnym krokiem w celu lepszego zrozumienia powszechnego w przyrodzie procesu agregacji molekuł poprzez wiązania wodorowe.

Abstract

Supramolecular nanostructures are observed in many non-crystalline phases, glasses and liquids, where molecules interact with each other through weak intermolecular bonds and associate into clusters of different sizes and architectures. Due to the occurrence of the association process of molecules in many biologically relevant systems such as polysaccharides, polymers, DNA-forming proteins, this is the subject of extensive research. Within the scope of the prepared doctoral thesis, model compounds associating via hydrogen bonding - monohydroxy alcohols, differing in the length of the alkyl chain, type of carbon ring or location of the hydroxyl group, were studied. The main method for studying the supramolecular structure of these systems in the liquid state was X-ray diffraction in a wide range of scattering angles. The resulting diffraction data were analyzed as a structure factor and atom pair distribution function. In addition, molecular dynamics simulations were performed to find models of associating liquids. The selection of a suitable force field made it possible to obtain systems for which the calculated diffraction data showed very good agreement with the experimental results. The theoretical models provided a lot of information about the structure of the studied alcohols, impossible to obtain from experimental data, such as partial radial distribution functions, supramolecular cluster size distributions or hydrogen bond lifetimes. It is shown that the degree of association and the preferred type of clusters formed in isomers of alcohols is closely related to the position of the hydroxyl group in the molecule. Compared to simple alcohol molecules, for molecules with a carbon ring, the ability to form hydrogen-bonded clusters is limited. Furthermore, the aromaticity of the ring in the molecule was shown to result in additional intermolecular interactions and an increase in the heterogeneity of the structure. An important point was the characterization of the association process of molecules under different thermodynamic conditions. Synchrotron diffraction studies in diamond anvils were performed to experimentally investigate the structure of the liquids under high pressure. Unique diffraction data were obtained which, when interpreted together with simulation results, revealed the propagation of aggregation through hydrogen bonds at high pressure. Furthermore, the juxtaposition with the results of the temperature change effect showed the different influence of the kinetic energy of the molecules and the global density on the association process. The results of this research were included in four scientific publications, which form the basis of the dissertation. The presented research is an important step towards a better understanding of the common process of aggregation of molecules through hydrogen bonds in nature.

Joanna Grelka