

Nanostruktury supramolekularne, istniejące w większości cieczy tworzących wiązania wodorowe oraz w pewnej grupie materiałów zdominowanych przez oddziaływania van der Waalsa, od wielu lat są przedmiotem zainteresowania wielu najlepszych światowych laboratoriów. Zainteresowanie fenomenem oddziaływań międzymolekularnych wynika z faktu, że proces tworzenia się supramolekularnych struktur, o różnej wielkości i architekturze, ma decydujące znaczenie dla fizycznych i chemicznych własności materiałów asocjacyjnych, ważnych m.in. dla procesów biologicznych. Doskonałymi przykładami takich materiałów, w których tworzenie się mniej lub bardziej uporządkowanych, wodorowo powiązanych struktur odgrywa kluczową rolę, są np. woda, cukry, czy DNA. Zdolność do tworzenia się struktur supramolekularnych znajduje się również w centrum uwagi naukowców zajmujących się projektowaniem i tworzeniem nowych polielektrolitów, w których proces transportu protonów wzdłuż wiązań wodorowych daje duży wkład do przewodnictwa materiału, co ma zastosowanie m.in. w bateriach i ogniwach paliwowych. Tak duże znaczenie samorganizujących się nanostruktur zaowocowało licznymi badaniami różnych materiałów asocjacyjnych z wykorzystaniem różnych metod eksperymentalnych. W tym kontekście może się wydawać zaskakujące, że pomimo rosnącej liczby danych i systematycznie wzrastającej wiedzy na temat przyczyn i mechanizmów rządzących tworzeniem asocjatów, wiele fundamentalnych problemów pozostaje nierozwiązanych. Być może najistotniejszą z przyczyn tej sytuacji jest fakt, że wiele metod eksperymentalnych nie jest wystarczająco wrażliwych na zjawiska i obiekty o skali rzędu 5-30 Å, a to właśnie z tej wielkości średniozasięgowym uporządkowaniem międzymolekularnym mamy do czynienia w materiałach asocjacyjnych. Co więcej, większość badań prowadzona jest jedynie w funkcji temperatury pod ciśnieniem atmosferycznym, kiedy zmianie ulega zarówno energia kinetyczna molekuł, odległość między nimi, jak i dystrybucja konformerów zależna od wielkości barier energetycznych. Tymczasem, aby poznać własności struktur asocjacyjnych konieczne są badania pod wysokim ciśnieniem, zwłaszcza izotermiczne, w trakcie których zmianie ulega jedynie gęstość cieczy, a co za tym idzie oddziaływania międzymolekularne, natomiast energia termiczna molekuł pozostaje niezmienną.

Aby wypełnić luki w wiedzy o własnościach materiałów asocjacyjnych, zarówno tworzących wiązania wodorowe, jaki i typu van der Waalsa, realizując projekt przeprowadzimy systematyczne, pionierskie badania wysokociśnieniowe z wykorzystaniem komplementarnych metod pomiarowych: szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii oscylacyjnej (FTIR i Ramana), połączonych z obliczeniami metodą teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) i komputerowym modelowaniem struktury. Zbadane zostaną materiały różniące się m.in. szkieletem molekularnym, grupami funkcyjnymi (OH, SH, NH<sub>2</sub>, OD), konformacjami (cis-trans, R-S), stopniem ograniczenia przestrzennego ruchów molekularnych (pierścień fenylowy), itp. Porównawcza analiza wyników z tak wielu metod i dla tak szerokiej gamy materiałów umożliwi stworzenie bardziej kompletnego i fundamentalnego obrazu procesów asocjacji struktur supramolekularnych zachodzących zarówno w układach z wiązaniami wodorowymi, jak i oddziałujących poprzez siły dyspersyjne. Ponadto uzyskamy możliwość pełnego opisu stopnia i zasięgu asocjacji, wewnętrznego uporządkowania oraz stabilności nanoukładów w różnych warunkach termodynamicznych. A dzięki rozdzieleniu wpływu energii kinetycznej od wpływu zmian upakowania na własności cieczy tworzących wiązania wodorowe, stanie się możliwe dokładniejsze opisanie tych specyficznych kierunkowych oddziaływań.

Podsumowując, rezultaty projektu powinny pobudzić konstruktywną dyskusję wychodzącą poza dotychczasowy stan wiedzy na temat zachowania różnych grup materiałów asocjacyjnych w zmieniających się warunkach termodynamicznych. Umożliwią one rozwój obecnie istniejących modeli opisujących wiązania wodorowe oraz przewidywanie własności fizycznych i chemicznych procesów zachodzących w materiałach asocjacyjnych, istotnych dla układów biologicznych (np. białek), zarówno w normalnych jak i ekstremalnych warunkach ciśnieniowych i temperaturowych.