

# Experiment vs theory. Raman spectroscopy of red coral (*Corrallium rubrum*) and snail shell (*Helixia maxima*)

T.Kupka<sup>a</sup>, M.Nieradka<sup>a</sup>, M. Stachów<sup>a</sup>, P. Tarnowski<sup>a</sup>,  
R. Szostak<sup>b</sup>, W. Świążkowski<sup>c</sup>, M. Mazurkiewicz<sup>d</sup>,  
M. Bożym<sup>e</sup>, H. M. Lin<sup>f</sup>, L.-W. Fan<sup>g</sup>, L. Stobiński<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, University of Opole, 48, Oleska Street, 45-052 Opole, Poland; <sup>b</sup> Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland ; <sup>c</sup> Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, 141, Wołoska Street, 02-507 Warsaw, Poland; <sup>d</sup> Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 44/52 Kasprzaka Street, 01-224 Warsaw, Poland; <sup>e</sup> Opole University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 5, Mikołajczyka Street, 45-271 Opole, Poland; <sup>f</sup> *Tatung University, 40, Chungshan North Road, 3rd Section, Taipei 104, Taiwan ROC.* ; <sup>g</sup> China University of Geosciences, Wuhan 430074, China,



**e-mail: [teobaldk@yahoo.com](mailto:teobaldk@yahoo.com)**

*KUKDM, Zakopane, 12-14 March 2014*



# Autor



**Dr hab. Teobald Kupka, prof. U. O.**  
Uniwersytet Opolski  
Wydział Chemii  
Ul. Oleska 48, 45-052 Opole  
teobaldk@gmail.com  
Tel. 665 921 475



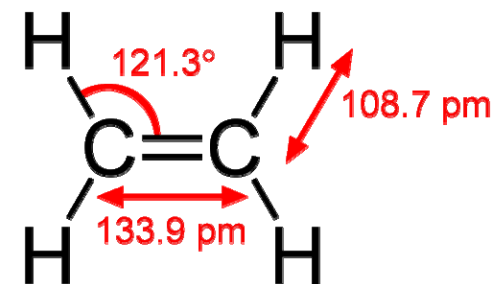
# WPROWADZENIE

1. Wstęp
2. Barwnik czerwonego koralu
- 3 Barwnik slimaka
3. Szczegóły
5. Podziękowania



# Kilka słów wstępu...

1) Etylen - podstawowy fragment polienow



<http://pl.wikipedia.org/wiki/Plik:Ethane-staggered-CRC-MW-dimensions-2D.png>

2) Polieny:

- naturalne; retinal, karotenoidy,
- ***pigmenty; pióra papug, korale oraz skorupy mięczaków***
- elektronika; układy przewodzące, rdzenie, lampy
- nanorurki; układy transportujące molekuły



# Badane obiekty

- Czerwony koral wykorzystywany głównie do wyrobu drogiej biżuterii.

Elementem jego struktury są łańcuchy polienowe zawierające 6 - 12 wiązań podwójnych.



- Ślimak afrykański *Helix Aspera Maxima* ceniony jest przede wszystkim ze względu na walory smakowe.

W ciemnych pręgach skorupy znajdują się polieny zawierające 12 – 15 wiązań podwójnych.



UB3LYP/6-311++G\*\* GEOMETRY, FREQ









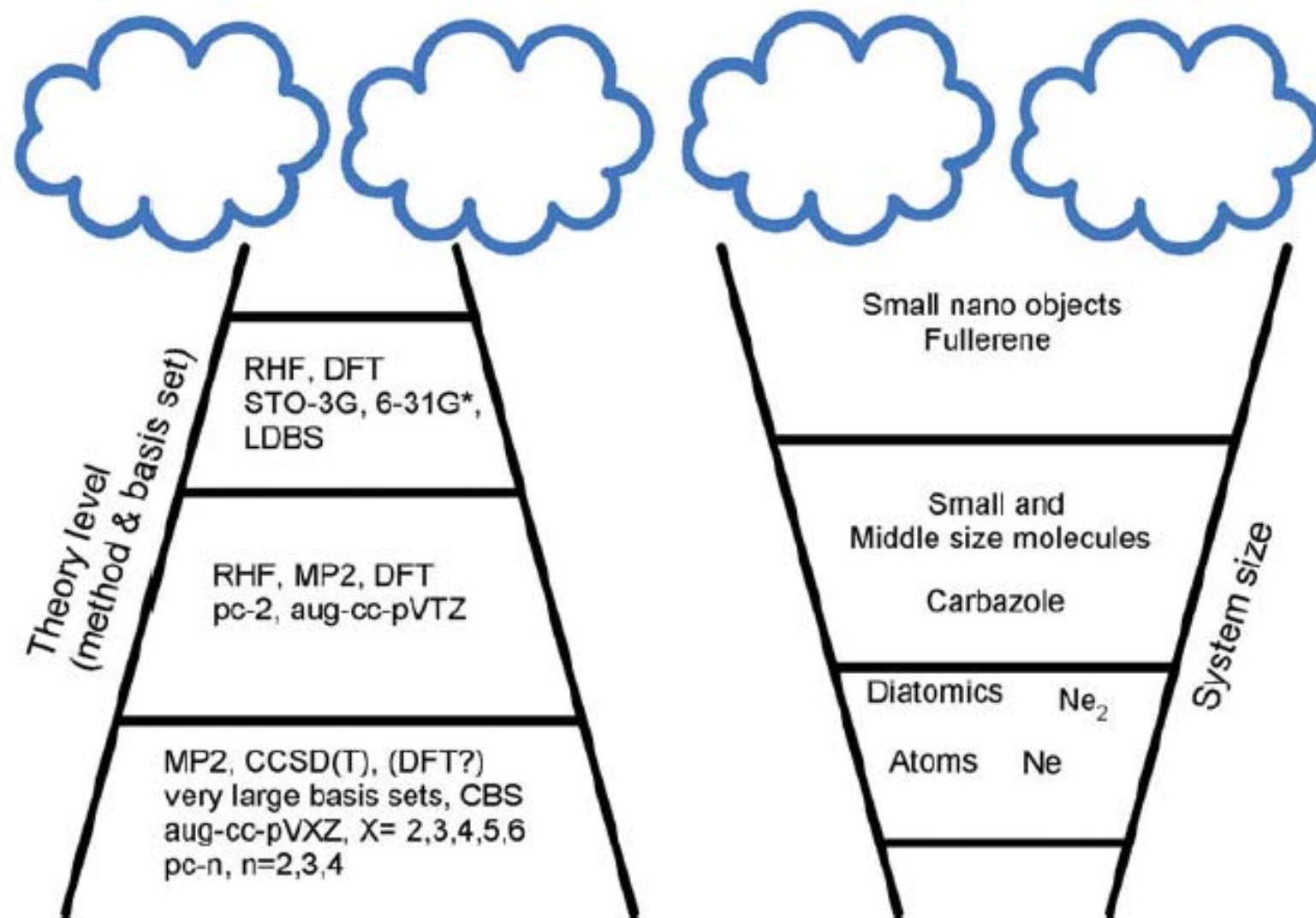












Scheme 1. 'Jacob's Ladder' explaining a compromise between system size and theory level.

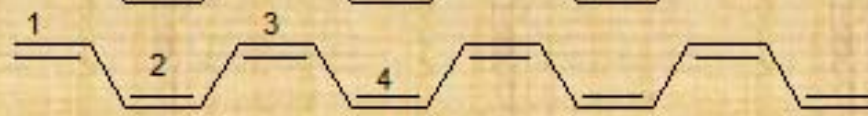
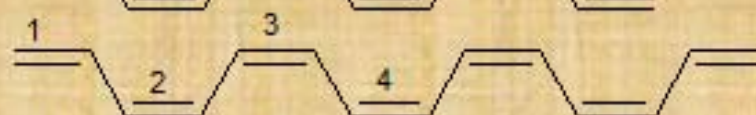
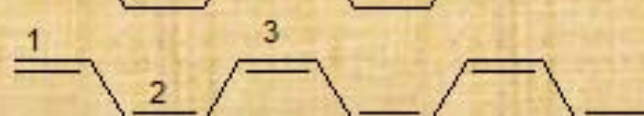
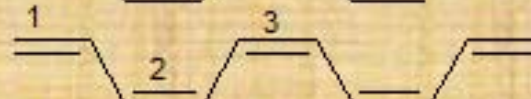
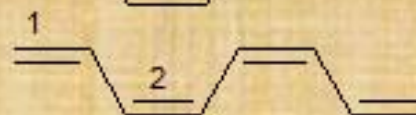
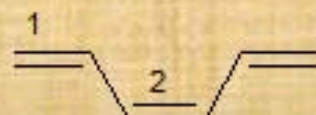
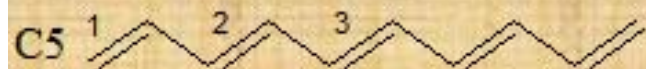
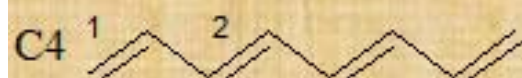
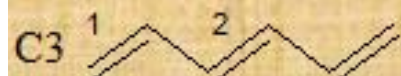
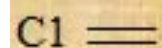


# Etylen

<u>Parametr</u> <u>Metoda</u> Baza	<b>B3LYP/ 6-311++G**</b>	B3LYP/ 6-31G*	<b>BLYP/ 6-311++G**</b>	BLYP/ 6-31G*	MP2/ 6-311++G**	MP2/ 6-31G*	Exp. gas[1]
CH	1.0850	1.08749	1.09148	1.09484	1.08546	1.08513	1.081(2)
C=C	1.3289	1.33094	1.33838	1.34085	1.33918	1.33632	1.334(2)
HCC	121.74	121.87	121.79	121.91	121.44	121.71	121.32(33)
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1683.81	1720.42	<b>1629.04</b>	1664.60	1674.98	1718.77	1623 <sup>[2]</sup>
							<b>1630<sup>[3]</sup></b>
							1625.4 <sup>[4]</sup>



# Badane struktury



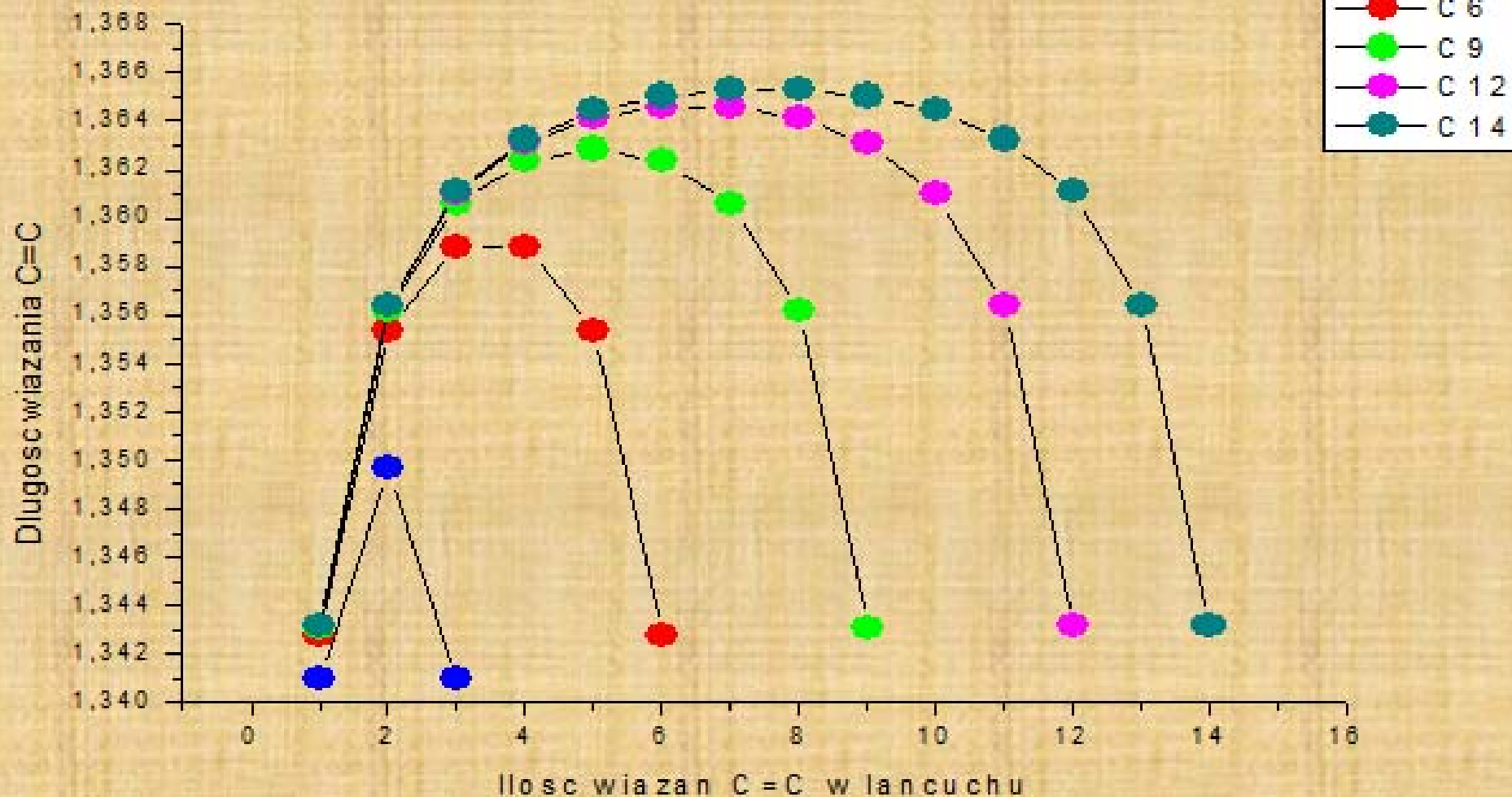
Etylen oraz trans/cis polieny  
2 - 14 C=C



# Długość wiązania C=C

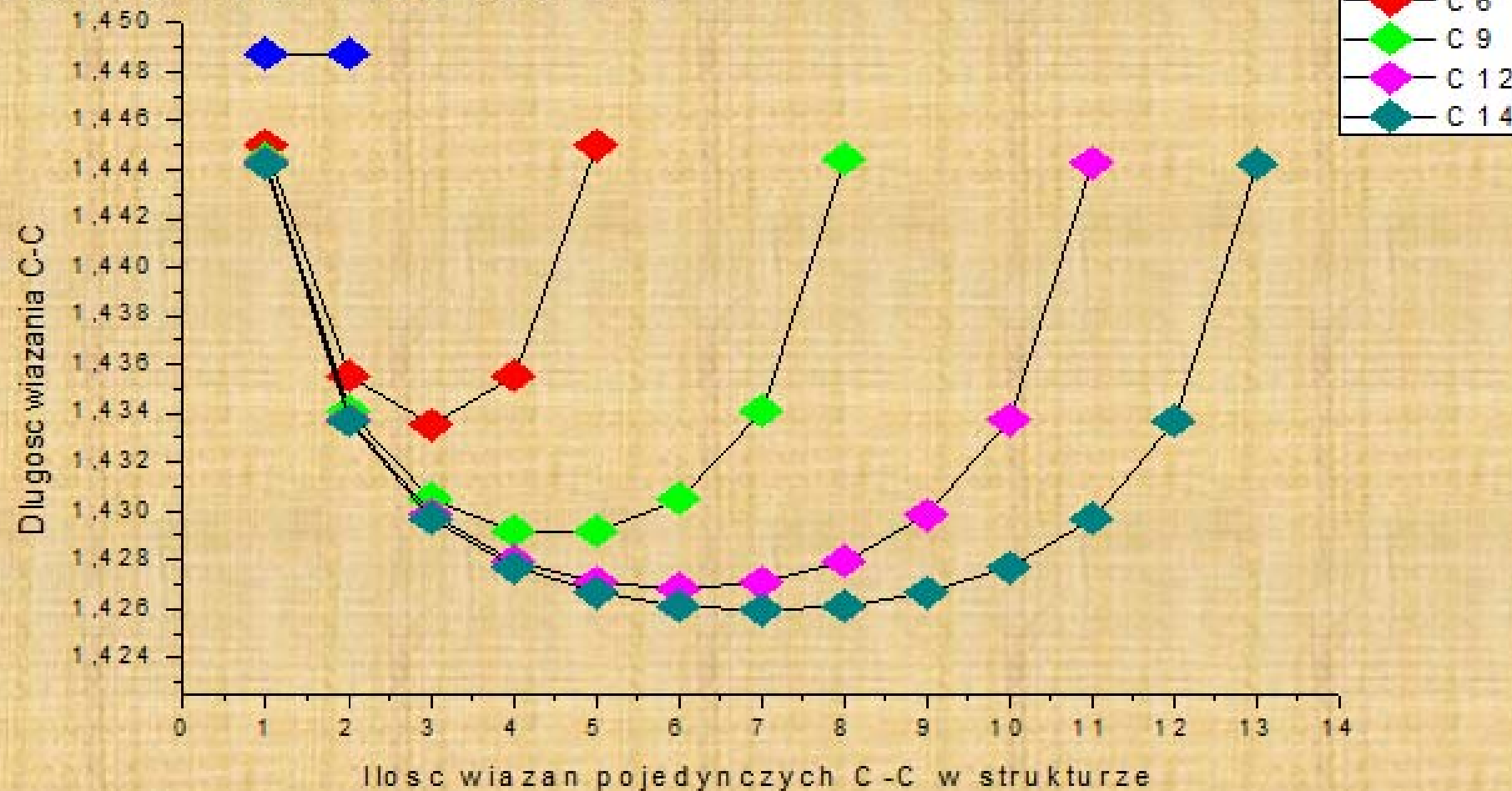
Zależność dl. wiązania C=C od ilości wiązań w lancuchu trans-polienuw.

Metoda DFT/B3LYP baza f. 6-311++G\*\*



# Długość wiązania C-C

Zależność dl. wiązania C-C od ilości wiązań w łańcuchu trans-polienu.  
Metoda DFT/B3LYP baza f. 6-311++G\*\*

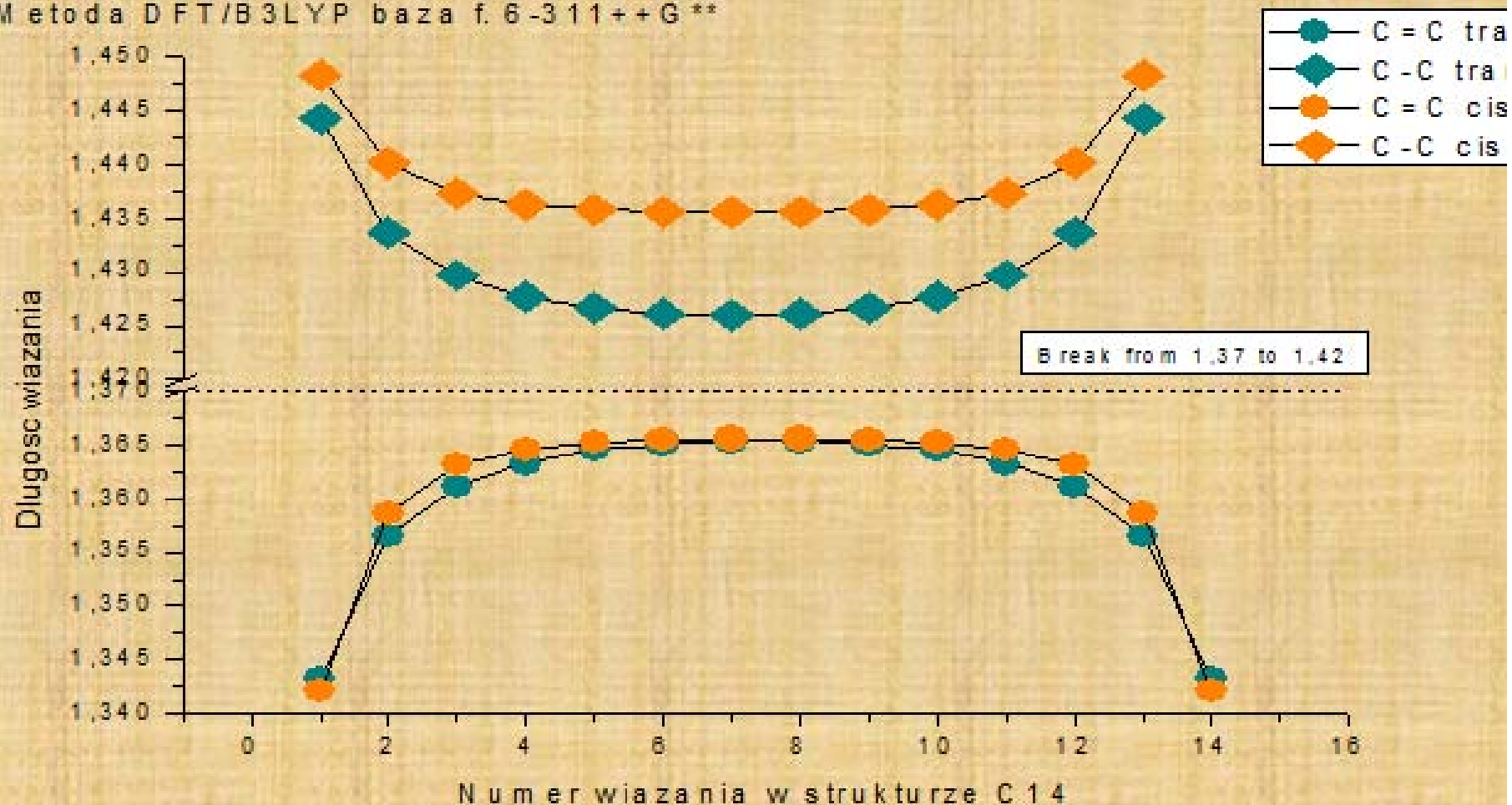




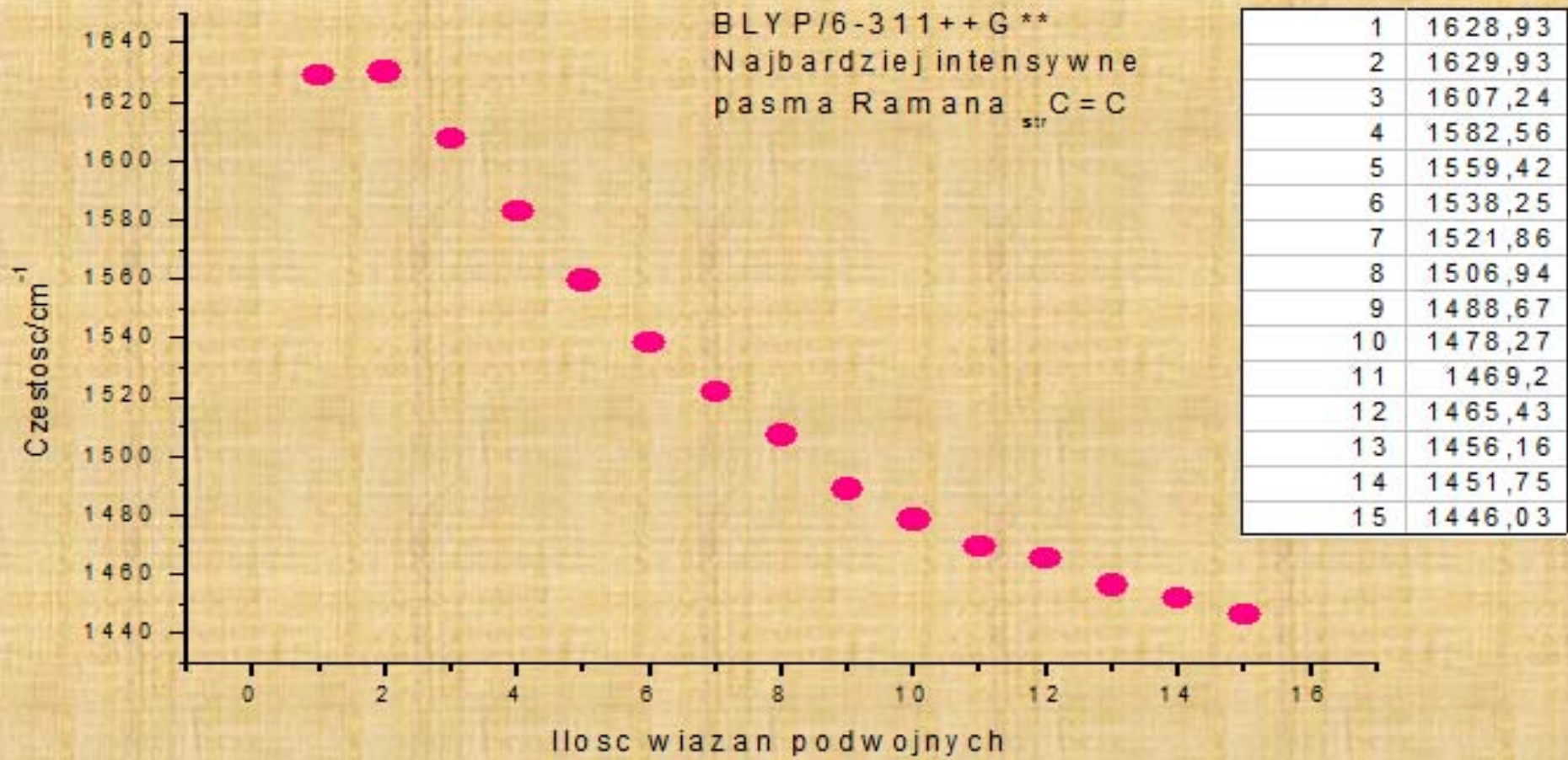
# Różnica długości wiązań struktur trans/cis

Porównanie dl. wiązań C-C oraz C=C cis/trans-polienu w dla struktury C14

Metoda DFT/B3LYP baza f. 6-311++G\*\*

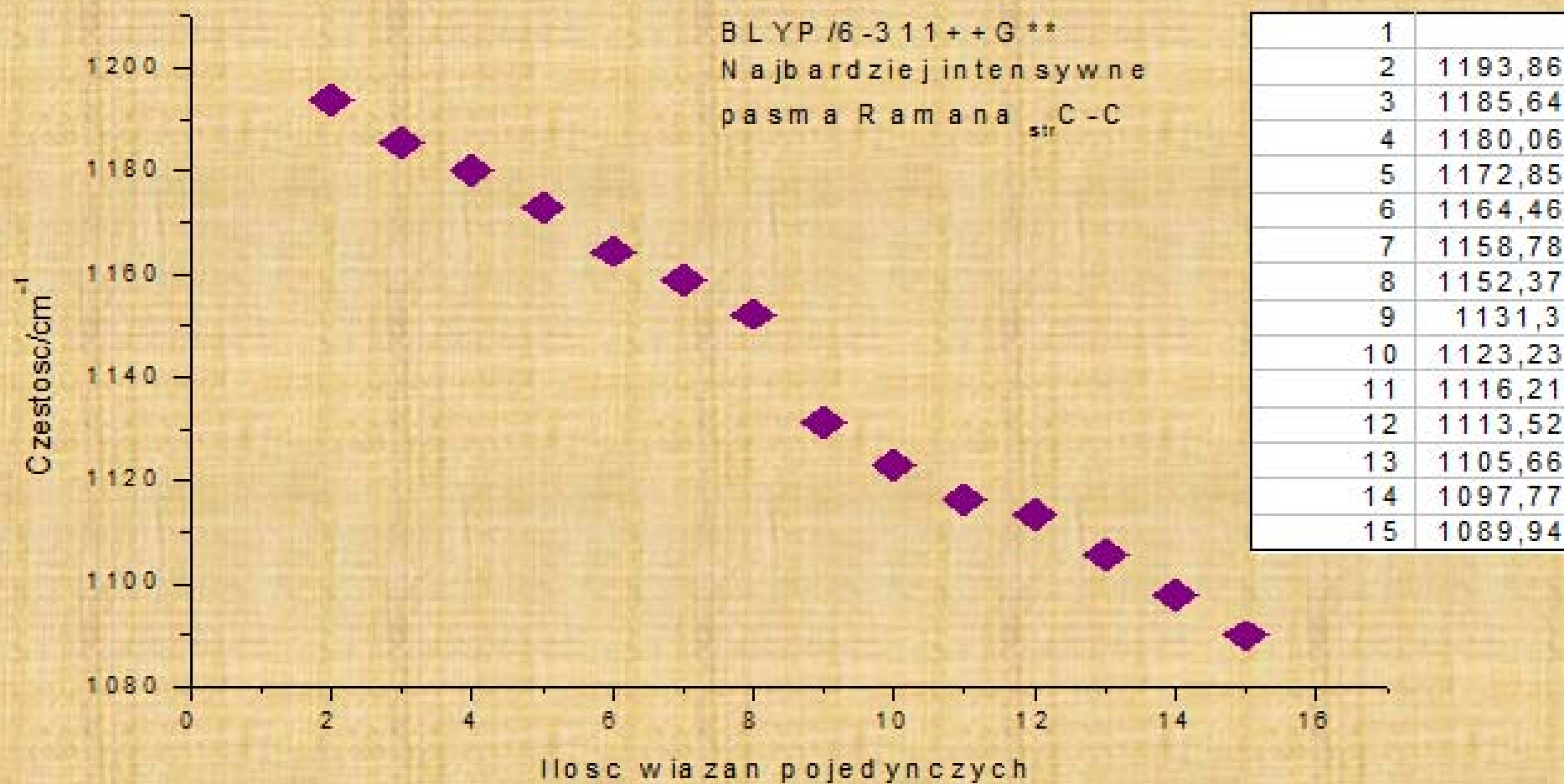


## Częstości drgań C-C i C=C

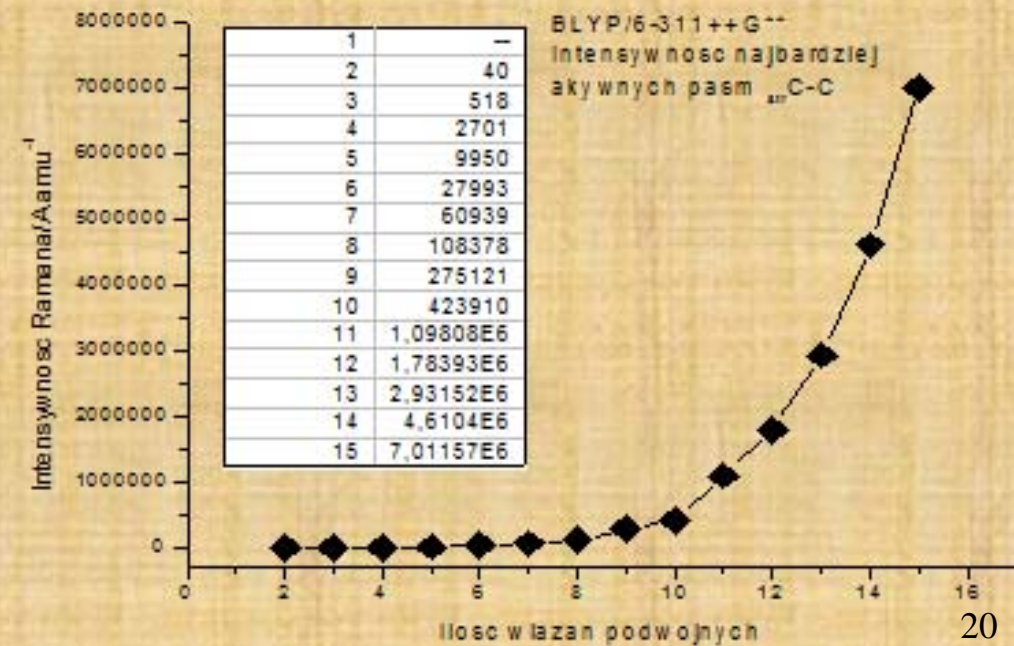
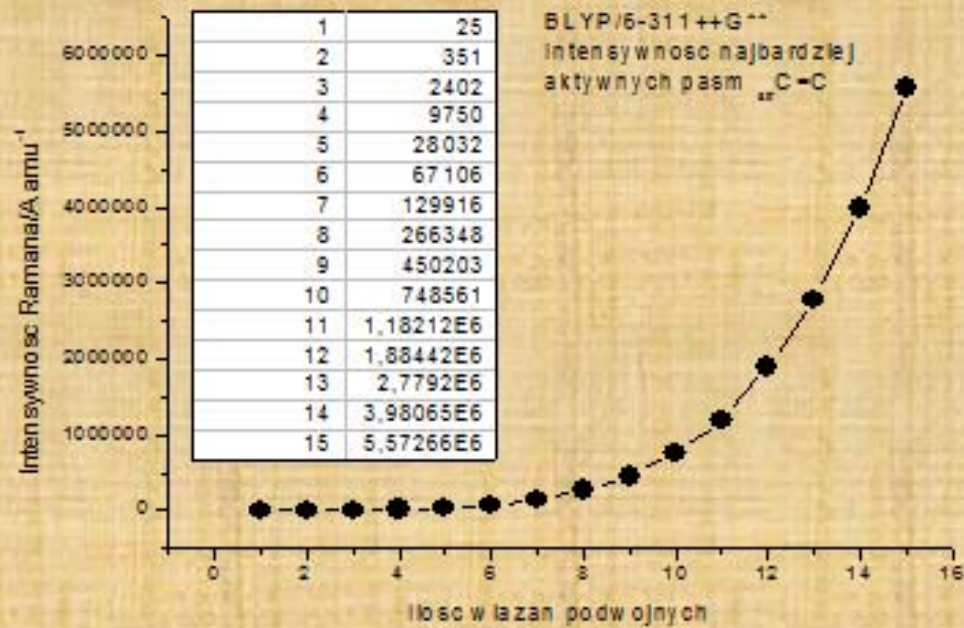




## Częstości drgań C-C



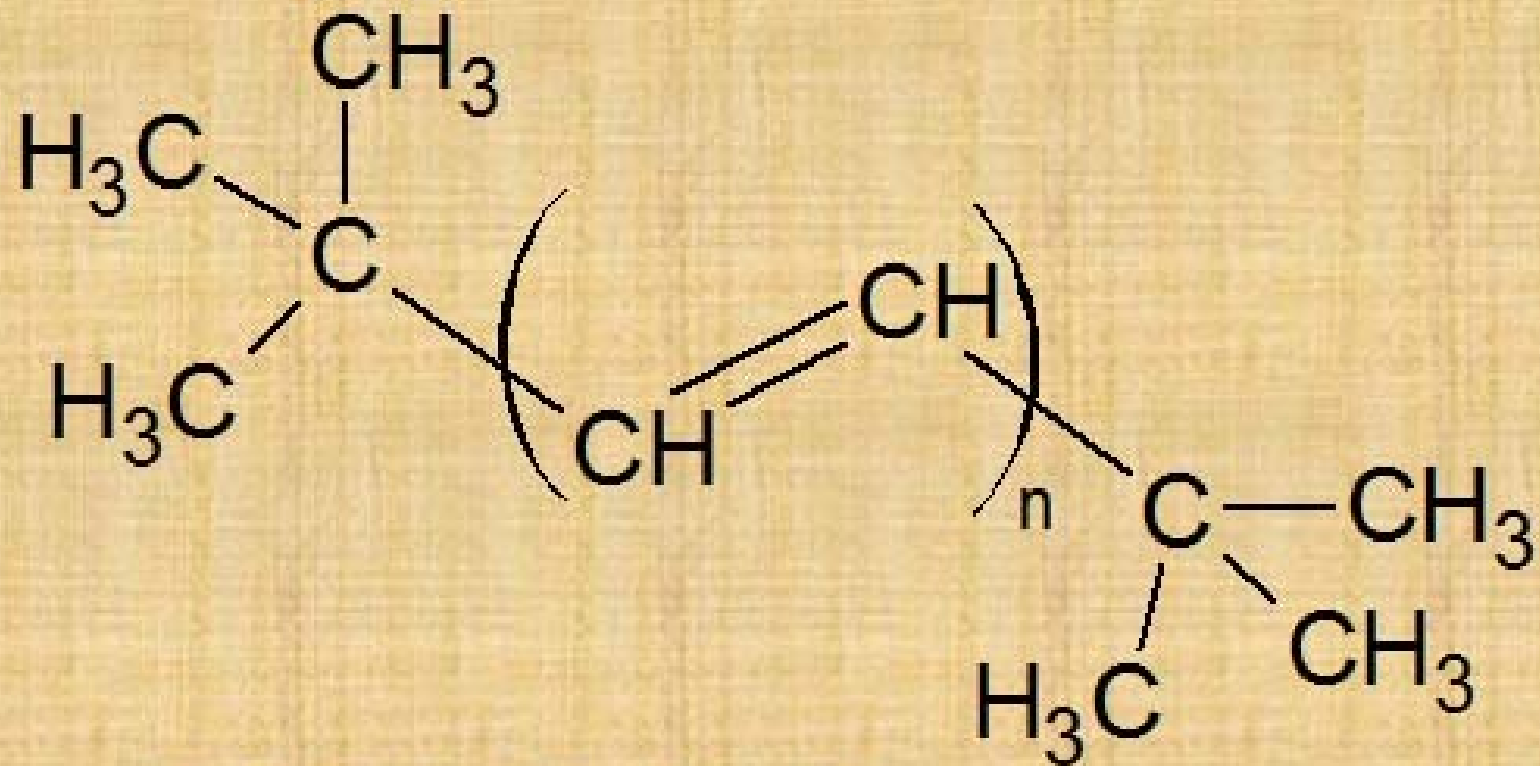
## Intensywność drgań C-C i C=C





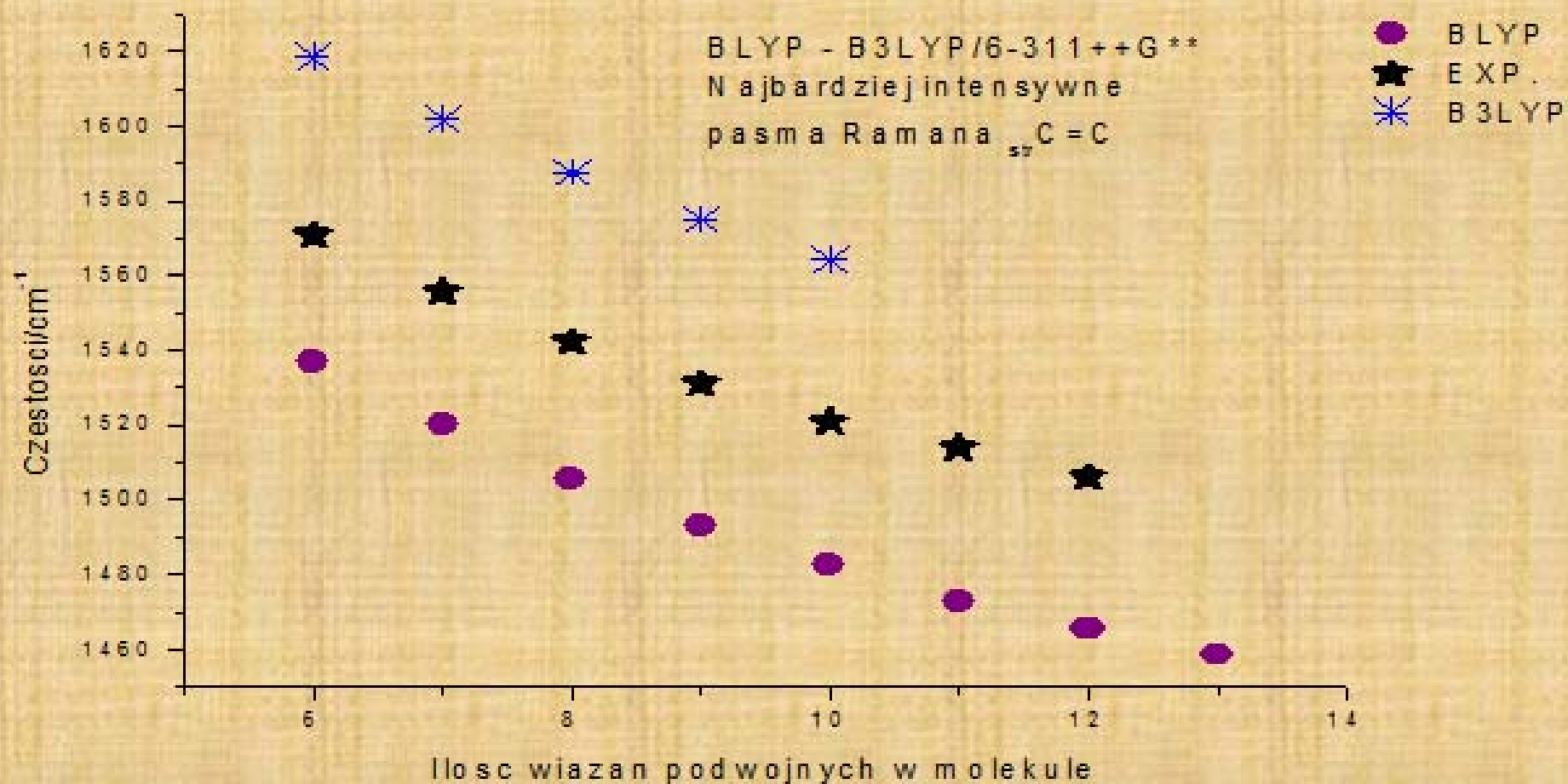
## Polieny zakończone grupami tert-butylowymi

opublikowane częstości spektroskopii Ramana dla  $n = 6 - 12$



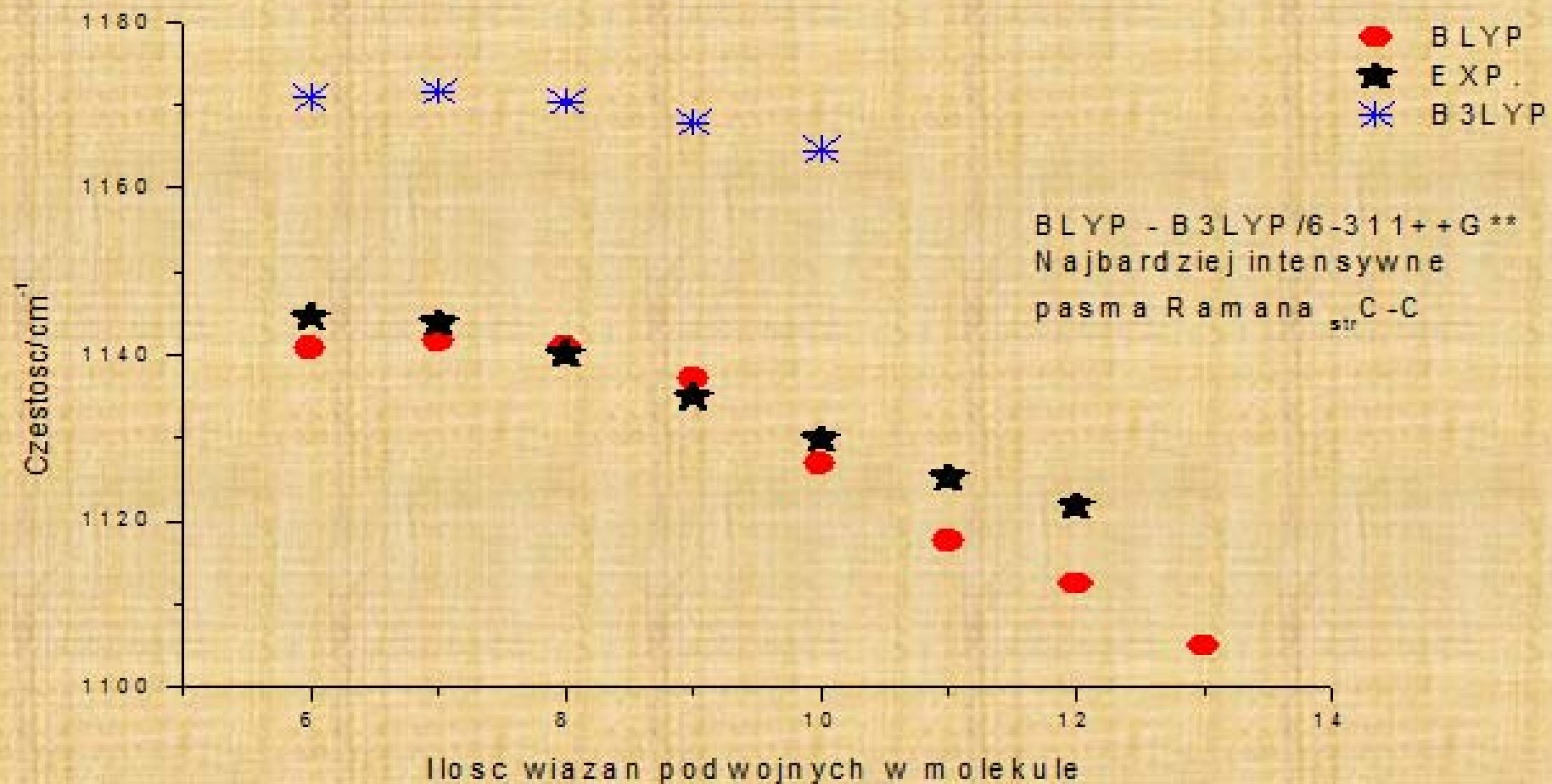
$n = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$

## Porównanie wyników polienow zakończonych grupą tert-butyłową





## polieny zakończone grupą tert-butyłowa



# Wnioski:

1. Obliczenia DFT dla polienow 1 -16 C=C
2. Metoda UB3LYP/6-311++G\*\*
3. Widma Ramana + modelowanie molekularne
4. Koral i Slimak Helixia
5. Barwnik to all-trans polyen 8-12 C=C





# Podziękowania:

1. **ACK Krakow**  
(oprogramowanie, sprzęt komputerowy i pomoc techniczna).
2. Uniwersytet Opolski,  
Wydział Chemii



## Acknowledgments

M. N. and M. S. are recipients of a Ph.D. fellowship from a project funded by the European Social Fund Stypendia doktoranckie-inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego. T. K. was supported by the Faculty of Chemistry, University of Opole [grant number 8/WCH/2013-S]. L. S. was supported by Grant Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (PBS1/A5/15/2012, GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013). Samples of snail shells (Helixia Maxima) were supplied from Helixia Company, Lewin Brzeski (special thanks to R. Nabrdalik and J. Grala). The calculation facilities and software in the Supercomputing and Networking Center ACK CYFRONET AGH in Krakow within a calculation grant MNiSW/SGI3700/ UOpolski/061/2008 and calculation facilities and software at the Supercomputing and Networking Center in Wroclaw are also acknowledged.



# Z Kraju Ryżu, Herbaty i Tajfunów do ... Zakopane'2014





**Dziękuję za uwagę**

