

UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

Wydział Biologiczno-Chemiczny



Barbara Bankiewicz

**ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE Z UDZIAŁEM
ATOMÓW HALOGENÓW W OBOJĘTNYCH
I NAŁADOWANYCH UKŁADACH MODELOWYCH**

**INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN NEUTRAL AND CHARGE MODEL
SYSTEMS CONTAINING HALOGEN ATOMS**

(streszczenie)

Promotor:

dr hab. Marcin Palusiak, prof. UŁ (Uniwersytet Łódzki)

Recenzenci:

prof. dr hab. dr h. c. Tadeusz Marek Krygowski (Uniwersytet Warszawski)

dr hab. Krzysztof Ejsmont, prof. UO (Uniwersytet Opolski)

Białystok 2014

Cele i założenia pracy:

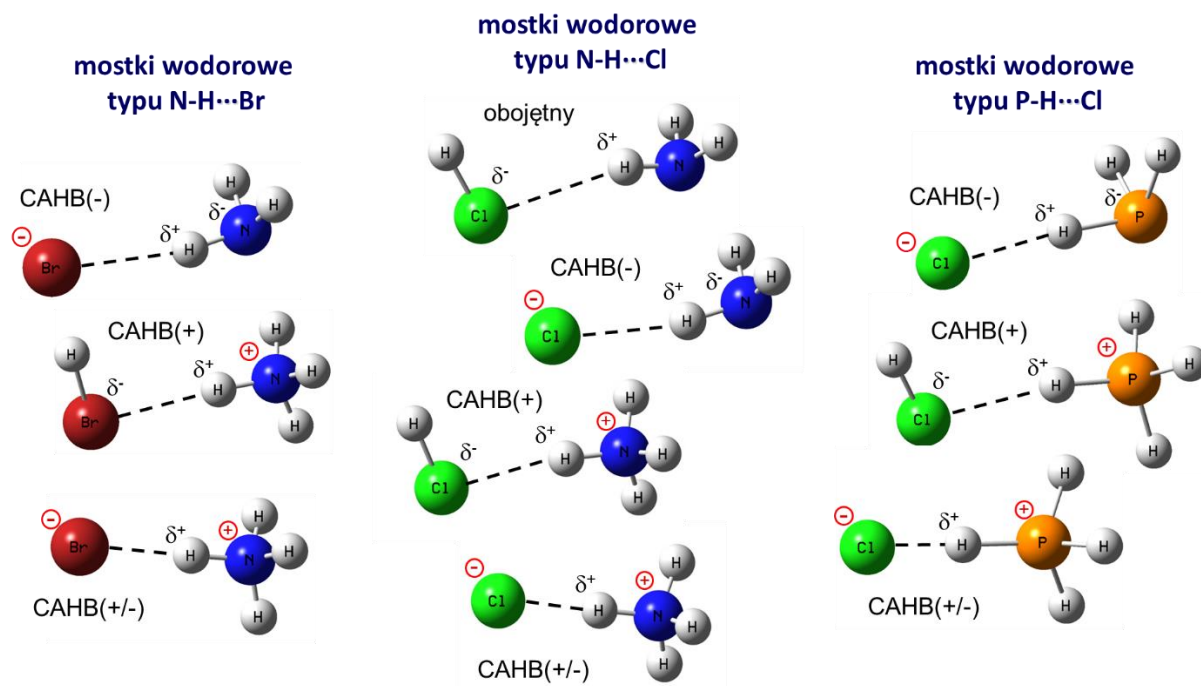
1. Określenie zmian w charakterystyce międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu $D-H\cdots A$ ($D = N, P$; $A = Cl, Br$) spowodowanych obecnością ładunków formalnych w modelowych układach molekularnych.
2. Opracowanie metody pozwalającej na kwantyfikację stopnia anizotropii atomów halogenów opartej na pomiarze gęstości elektronowej.
3. Określenie kooperatywności/antykooperatywności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i halogenowych w dwuelementowych kompleksach pochodnych 2,6-diaminopirydyny R-PDA i pirydyny R-Pyr (gdzie $R = H, OH, NH_2, NO, NO_2$) z cząsteczkami $X-CY_3$ (gdzie $X = Cl, Br$; $Y = H, F$) oraz analiza wpływu obecności podstawników R na moc tworzących się wiązań międzycząsteczkowych.

Streszczenie:

Prezentowana rozprawa doktorska wpisuje się w nurt badań dotyczących niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczególną uwagę poświęcono wiązaniom, w które zaangażowane są atomy fluorowców. Przedstawione teoretyczne wielopłaszczyznowe badania oparto głównie o analizę gęstości elektronowej w ramach Kwantowej Teorii Atomów w Cząsteczce (QTAIM).

Pierwszy wątek badań dotyczył zmian charakterystyki międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu $D-H\cdots X$ (gdzie $D = N, P$; $X = Cl, Br$) związanych z obecnością ładunków formalnych w układach modelowych (schemat 1). Obliczenia optymalnych geometrii stabilnych energetycznie obojętnych i naładowanych układów przeprowadzono za pomocą metody rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2) oraz metody sprzężonych klasterów (CCSD(T)) przy użyciu bazy funkcyjnej Dunninga uwzględniającej funkcje dyfuzyjne (aug-cc-pVTZ). Pozwoliły one na uzyskanie danych o wysokiej jakości i dokładności. Wykazano, że gęstość elektronowa mierzona w punkcie krytycznym wiązania jest wielkością całkowicie niezależną od obecności ładunków formalnych oraz stanowi lokalną własność opisującą oddziaływanie między dwoma atomami. Wartości gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązania $H\cdots A$, wyznaczonych dla konkretnej długości kontaktów

H...A, są praktycznie jednakowe, niezależnie czy badany układ był obojętny lub czy były w nim obecne ładunki formalne. Z kolei analiza parametrów energetycznych dowiodła, że występowanie ładunku formalnego na fragmencie protonodonorowym lub/i protonoakceptorowym danego układu znacząco zmienia wartość energii oddziaływania.

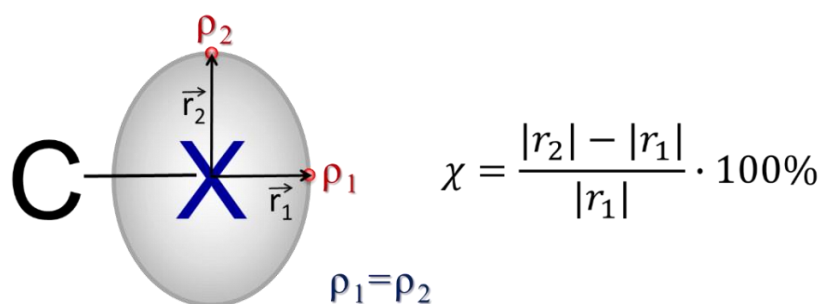


Schemat 1. Analizowane wspomaganie ładunkiem mostki wodorowe typu D-H...X, gdzie D = N, P oraz X = Cl, Br.

Zastosowanie Perturbacyjnej Teorii Zaburzeń Adaptowanej Symetrii (SAPT), w dalszym etapie badań, umożliwiło dekompozycję energii analizowanych oddziaływań międzycząsteczkowych na składowe o znaczeniu fizycznym. Wykazano, że trzy przyciągające składowe energii oddziaływania korelują liniowo z gęstością elektronową mierzoną w punktach krytycznych wiązań w określonych przedziałach długości mostków wodorowych. Liniowe zależności między energią indukcyjną i dyspersyjną oraz gęstością elektronową wystąpiły w relatywnie szerokim zakresie długości mostków wodorowych $d(\text{H}\cdots\text{A})$. W konsekwencji wartości gęstości elektronowej z powodzeniem mogą posłużyć do wyznaczania nieelektrostatycznych komponentów energii oddziaływania, odzwierciedlając wielkość ładunku elektronowego nagromadzonego między oddziaływającymi atomami. Natomiast przedział liniowej zależności między energią elektrostatyczną a gęstością

elektronową był bardzo wąski (poniżej 1 Å) dla wszystkich badanych wiązań wodorowych wspomaganych podwójnym ładunkiem CAHB(+/-). Zatem nie istnieje bezpośredni związek między gęstością elektronową i jej parametrami oraz elektrostatyczną składową energii oddziaływania. Niemniej jednak oddziaływanie elektrostatyczne wpływa na odległość między atomami tworzącymi wiązanie i tym samym na charakterystykę topologiczną badanych wiązań. Przedstawione badania stanowią istotne źródło informacji w sytuacji, kiedy określamy charakter oraz siłę oddziaływań w strukturach krystalicznych na podstawie doświadczalnych pomiarów gęstości elektronowej. W kryształach, na atomy tworzące wiązania zawsze działają dodatkowe czynniki, jak na przykład efekty upakowania bądź siły elektrostatyczne związane z obecnością ładunków formalnych. W takich warunkach gęstość elektronowa oraz jej parametry topologiczne niekoniecznie bezpośrednio odwzorowują wartości energii oddziaływania, mogąc prowadzić do nieprawidłowych wniosków.

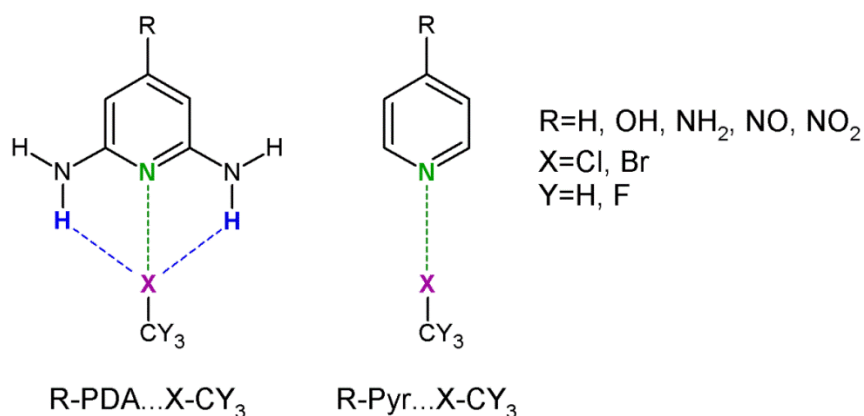
Drugi wątek prowadzonych badań dotyczył anizotropii rozkładu gęstości elektronowej atomów halogenów, zjawiska odpowiedzialnego za powstawanie wiązań halogenowych. Szczegółowa analiza statystyczna danych zgromadzonych na podstawie poszukiwań w krystalograficznej bazie danych CSD (długości oraz przestrzennej orientacji oddziałujących fragmentów wiązań typu X...N/O, X...H-N/O i X...C) dowiodła, że oddziaływania międzycząsteczkowe są niewystarczającym źródłem informacji odnośnie anizotropii gęstości elektronowej atomów halogenów. Niemożliwe jest zatem określenie przybliżonego kształtu atomów fluorowców jedynie na podstawie pomiaru odległości międzyatomowych w strukturach krystalicznych. Z tego powodu zaproponowano alternatywną metodę ilościowego wyznaczenia stopnia anizotropii atomów fluorowców (parametr χ) na podstawie pomiaru gęstości elektronowej (schemat 2).



Schemat 2. Procedura wyznaczenia długości wektorów r_1 i r_2 definiujących parametr χ .

Obliczenia przeprowadzone za pomocą metod MP2 oraz DFT-B3LYP przy użyciu serii trzydziestu sześciu baz funkcyjnych umożliwiły analizę rozkładu ładunku elektronowego na atomach chloru i bromu w cząsteczkach H_3C-X i F_3C-X ($X = Cl, Br$). Stopień anizotropii sfery walencyjnej atomów chloru i bromu wyniósł około 10% i 11%. Okazało się, że model kwantowo-chemiczny wykorzystany w obliczeniach nie wpływa znacząco na uzyskany wynik. Dużo ważniejsza jest baza funkcyjna, a zwłaszcza liczba uwzględnionych w danej bazie funkcji polaryzacyjnych i dyfuzyjnych. Niemniej jednak nie zaobserwowano uporządkowanej zależności między stopniem anizotropii a wielkością bazy funkcyjnej użytej w obliczeniach.

Ostatni opisany w rozprawie doktorskiej problem badawczy dotyczył charakterystyki międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i halogenowych w sytuacji ich wzajemnej koegzystencji. Rozważania ograniczono do modelowych dwuelementowych kompleksów pochodnych 2,6-diaminopirydyny R-PDA i pochodnych pirydyny R-Pyr (gdzie $R = H, OH, NH_2, NO, NO_2$) z cząsteczkami $X-CY_3$ (gdzie $X = Cl, Br$ i $Y = H, F$) przedstawionych na schemacie 3. Wybrane układy reprezentowały struktury cząsteczkowe spotykane w warunkach eksperymentu chemicznego.



Schemat 3. Schemat ogólny przedstawiający badane układy modelowe wraz z zaznaczonymi wiązaniami halogenowymi (linia zielona) i wodorowymi (linia niebieska) utworzonymi między fragmentami dimerów.

Na podstawie analizy energii oddziaływania oraz analizy gęstości elektronowej stwierdzono, że wiązania halogenowe stanowią dominujące oddziaływania stabilizujące dimery typu $[R-PDA][X-CY_3]$. Natomiast wiązania wodorowe, pojawiające się tylko ze względu na sprzyjającą geometrię układów, nie odgrywają istotnej roli w tworzeniu kompleksów 2,6-diaminopirydynowych. Dodatkowo obecność podstawników aktywujących (grupa hydroksylowa i aminowa) i dezaktywujących (grupa nitrozowa i nitrowa) usytuowanych

w pozycji *para* przy pierścieniu aromatycznym wpływa na charakter wiązań halogenowych w badanych układach modelowych. Występowanie grup aktywujących zwiększa ilość ładunku elektronowego współdzielonego między oddziałującymi atomami halogenowymi i pierścieniowym atomem azotu. Powoduje to wzrost siły wiązań halogenowych oraz energii oddziaływania dimerów [HO-PDA][X-CY₃] i [H₂N-PDA][X-CY₃]. Natomiast występowanie grup dezaktywujących, zmniejszających wartości gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań halogenowych, objawia się obniżeniem ich siły oraz niższą energią oddziaływania dimerów [ON-PDA][X-CY₃] i [O₂N-PDA][X-CY₃]. Wpływ efektu kierującego podstawników na moc wiązań halogenowych jest szczególnie widoczny, gdy tworzący oddziaływanie atom halogenowy przyłączony jest do grupy trifluorometylowej, zwiększającej właściwości elektrono-akceptorowe fluorowców.