

**Sławomir Wojtulewski**

Streszczenie Pracy Doktorskiej



**Wewnętrzne wiązanie wodorowe**  
**– obliczenia *ab initio***  
**i zastosowanie teorii Badera**

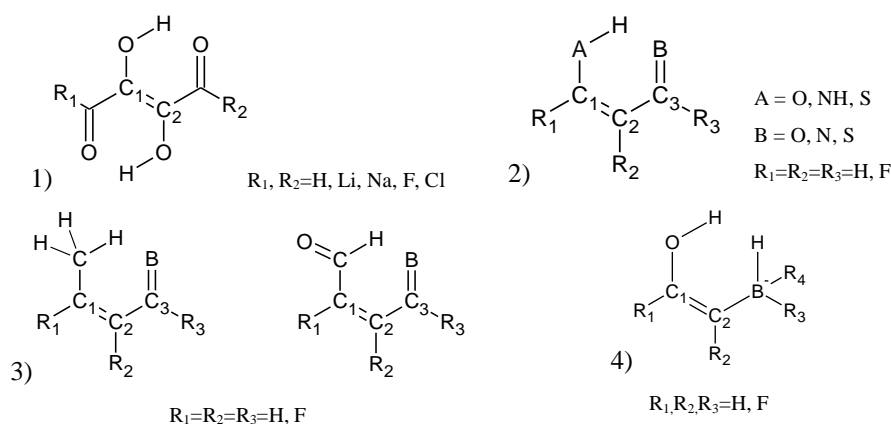
Promotor:  
prof. dr hab. Sławomir Janusz Grabowski

Uniwersytet w Białymstoku  
2007

Praca doktorska prezentuje badania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w wybranych układach modelowych. W celu znalezienia optymalnych geometrii cząsteczek, przeprowadzono dla nich obliczenia metodami chemii kwantowej: *ab initio* oraz DFT. W analizie badanych układów zastosowano również teorię Badera – „Atoms in Molecules” (AIM).

Zaprezentowane badania własne obejmowały analizę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych powstających w cząsteczkach tworzących 6-członowe pierścienie.

Badane cząsteczki schematycznie przedstawiono na rys.1.



Rys 1. Schematy cząsteczek analizowanych w pracy:

- 1) dwupierścieniowe układy z dwoma wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami typu O-H...O, istniejącymi w obrębie tej samej cząsteczki;
- 2) pojedyncze pierścienie z wiązaniem wodorowym zbudowanym z różnych części donorowych i akceptorowych;
- 3) pojedyncze pierścienie z wiązaniem wodorowym z częścią donorową typu C-H;
- 4) pojedyncze pierścienie z wiązaniem diwodorowym typu O-H...H-B w układach obdarzonych ładunkiem ujemnym.

Celem pracy była:

- analiza parametrów geometrycznych i topologicznych układów tworzących wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe,
- zbadanie wpływu powstawania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego na stabilizację cząsteczki,
- określenie wpływu różnych grup donorowych i akceptorowych na energię wiązania.
- zbadanie efektu przesunięcia do niebieskiego (blue-shift) w przypadku cząsteczek z donorowym wiązaniem C-H,
- analiza niekonwencjonalnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań diwodorowych.

Badanie cząsteczek dwupierścieniowych, w których występują dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, nieposiadające wspólnej części donorowej ani akceptorowej, jest w tej pracy nowatorskim podejściem do analizy tego oddziaływania. W przypadku układów z pojedynczym pierścieniem, w jednej próbce analizowano cząsteczki z różnymi donorami i akceptorami, co również nie jest powszechnie stosowaną procedurą.

Analizując parametry, otrzymane w wyniku przeprowadzonych obliczeń, poszukiwano takich, które będą najlepszymi i uniwersalnymi estymatorami mocy wiązania wodorowego.

Wnioski z badań są następujące:

1. Występowanie w badanych układach wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych potwierdza analiza parametrów geometrycznych:
  - odległość H...B w cząsteczkach z wiązaniem wodorowym była mniejsza od sumy promieni van der Waalsa,
  - występowanie wiązania wodorowego w cząsteczce powodowało wydłużenie wiązania donorowego A-H.
2. Analiza częstości drgań potwierdza tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.
3. W przypadku wiązań typu C-H...B, stwierdzono występowanie efektu blue-shift.
4. Topologiczne kryteria Kocha i Popeliera potwierdziły występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w badanych układach.
5. W cząsteczkach z układem podwójnych wiązań sprzężonych delokalizacja elektronów  $\pi$  jest częściowo zaburzona przez dodatkowe efekty:
  - anomalne właściwości atomu litu,
  - tautomerie enolowo-ketonowe powodujące tworzenie się alkoholanów,
  - powstawanie dodatkowych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu O-H...F i oddziaływań O...O.
6. Różnica energii między układami: z wiązaniem wodorowym (układ zamknięty) i referencyjnym (układ otwarty) nie odpowiada mocy analizowanych wiązań wodorowych. Może jednak wskazywać konformację uprzywilejowaną.
7. Punkty krytyczne kontaktów H...B są nie tylko dowodem istnienia badanych tu wiązań wodorowych, ale ich dokładniejsza analiza pozwala oszacować moc tych wiązań.