

Streszczenie pracy doktorskiej

Mariusz Michalczyk

„Oddziaływania niekowalencyjne w wybranych kompleksach donorów dziury typu σ lub π ”

Oddziaływania poprzez dziury σ lub π są odpowiedzialne za tworzenie szerokiej grupy układów molekularnych. Źródłem obu tych dziur jest anizotropowy rozkład gęstości elektronowej w niektórych cząsteczkach, który prowadzi do zmniejszenia tej gęstości w otoczeniu atomów związanych kowalencyjnie z elektronoakceptorowymi podstawnikami i w konsekwencji powstania obszarów o dodatnim potencjale, stanowiących miejsca wiązania dla nukleofili. Ze względu na rodzaj donora danej dziury wyróżnia się wiązania halogenowe, chalcogenowe, pnikogenowe, tetrel, triel lub aerogenowe, które przyciągają coraz większą uwagę środowiska naukowego. Kompleksy stabilizowane przez te wiązania są nie tylko obiektem badań teoretycznych, ale również eksperymentalnych w takich obszarach jak inżynieria kryształów, chemia supramolekularna, materiałowa i biochemia. Coraz liczniej deponowane są struktury krystaliczne, w których występują wzorce takich oddziaływań.

W ramach rozprawy doktorskiej przygotowano przewodnik po 7 publikacjach należących do cyklu opisującego rodzinę wiązań dziury typu σ lub π . Opisano w nim wiodącą rolę deformacji izolowanego donora dziury, która wpływa na proces kompleksowania i prowadzi do otrzymania kompleksów o większej niż spodziewana energii oddziaływania. Liczne przykłady takich układów zostały w szczególony sposób scharakteryzowane za pomocą metod obliczeniowych chemii kwantowej. Poza deformacją geometrii monomerów wykazano również wpływ innych czynników, których efektem są anomalie w wartościach otrzymanych energii. Należą do nich ujemna hiperkoniugacja obserwowana w cząsteczkach niektórych zasad Lewisa oraz obecność dodatkowych oddziaływań, które wprowadzają trudność w obliczeniu energii oddziaływania właściwej wyłącznie dla dziury σ . Wyniki uzyskane w omawianych publikacjach rozszerzają wiedzę na temat natury tych oddziaływań, co z kolei może przełożyć się na dokładniejsze zrozumienie procesów samoorganizacyjnych cząsteczek w wielu złożonych układach molekularnych.