

Tytuł pracy: Efekty dynamiczne w układach zawierających wiązanie wodorowe.

Promotor: dr hab. Aleksander Filarowski, prof. UW.

Promotor pomocniczy: dr hab. Jarosław Panek

Streszczenie pracy doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy rozważań na temat dynamiki układów zawierających w swojej strukturze wiązanie wodorowe, przede wszystkim wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Badania przeprowadzono wśród takich grup związków jak związki amidowe, zasady Schifffa czy pochodne hydroksyacetonu.

W pierwszej części pracy przedstawiono wyniki badań nad dynamiką 5-chloro-3-nitro-2-hydroksyacetonu (związek **I**). Przeprowadzono zarówno badania obliczeniowe metodami kwantowo-mechanicznymi, jak i eksperymentalne. Badania teoretyczne wykonane metodą DFT pozwoliły na wyznaczenie krzywych potencjału opisujących zmiany energii cząsteczki na skutek rotacji grupy nitrowej oraz reorientacji grupy hydroksylowej, prowadzących do otrzymania najstabilniejszych konformerów. Badania eksperymentalne przeprowadzono za pomocą metod spektroskopii w podczerwieni (IR), spektroskopii rozpraszania ramanowskiego, spektroskopii niekoherentnego nieelastycznego rozpraszania neutronów (IINS) oraz kwadrupolowego rezonansu jądrowego (NQR), analizy termicznej kalorymetrii różnicowej (DSC) i termogravimetrii (TG) oraz strukturalnych (X-ray). Analiza wyników eksperymentalnych wskazuje, że związek **I** występuje w postaci dwóch odmian polimorficznych z temperaturą przejścia fazowego około 114K, co wynika ze zmiany położenia grupy nitrowej. Na widmach spektroskopowych zarejestrowano pasma pochodzące od drgań najbardziej czułych na przemianę polimorficzną: drganie rozciągające $\nu(\text{OH})$, drgania deformacyjne $\delta(\text{OH})$ oraz $\gamma(\text{OH})$, drgania rozciągające $\nu(\text{NO}_2)$ oraz $\nu(\text{CO})$. Istotnym punktem analizy spektroskopowej jest określenie efektu izotopowego. Spektroskopia IINS dała dodatkowe informacje o drganiu rozciągającym mostka wodorowego $\nu(\text{OHO})$. Spektroskopia NQR posłużyła do określenia zmian na skutek oddziaływań podstawnika chlorowego z pierścieniem aromatycznym.

Drugą część pracy stanowią wyniki badań nad związkami z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym w układzie cyklicznym. Zbadane związki podzielono na dwie grupy. Pierwszą z nich są 2,4,6-triformyloglucyna (**II.1**); (2*E*,4*E*,6*E*)-2,4,6-tris[(metyloamino)metylideno]cykloheksano-1,3,5-trion (**II.2**); (2*E*,4*E*,6*E*)-2,4,6-tris[(metyloamino)metylideno]cykloheksano-1,3,5-trion N-15 (**II.3**). Wszystkie trzy związki zostały zsyntezowane oraz zmierzone za pomocą spektroskopii NMR. Dla związków **II.2** oraz **II.3** na podstawie wartości stałych sprzężenia określono, że dominującym tautomerem jest forma keto-enaminowa ze stuprocentowym przeniesieniem protonu na atom azotu. Związki **II.2** oraz **II.3** występują w postaci dwóch izomerów konformacyjnych. Dla związku **II.2** wyznaczono krzywą potencjału na ruch protonu w mostku wodorowym oraz określono wysokość bariery energetycznej na przeniesienie protonu. Dla związku **III.3** zbadano efekt izotopowy ^{15}N .

Drugą grupę stanowią związki: 1,1',1''-(2,4,6-trihydroksybenzeno-1,3,5-triyl)trietanon (**III.1**); (1*E*)-1-(3,5-diacetylo-2,4-dihydroksy-6-okso-cykloheksa-2,4-dien-1-yl)-N-metyloetanoiminium-1-id (**III.2**); (1*E*,1'*E*)-1,1'-(5-acetylo-4-hydroksy-2,6-dioksocykloheksa-4-en-1,3-diyl)bis(N-metyloetanoiminium-1,3-diid) (**III.3**); (1*E*,1'*E*,1''*E*)-(2,4,6-trioksocykloheksa-1,3,5-triyl)tris(N-metyloetanoiminium-1,3,5-triid) (**III.4**). Zsyntezowano związki **III.1** oraz **III.2**, dla których porównano parametry geometryczne mostka wodorowego dla struktury krystalicznej oraz zoptymalizowanej za pomocą metody DFT. Dla wszystkich związków wyznaczono krzywe potencjału na ruch protonu w kolejnych mostkach wodorowych. Ustalono, jak wprowadzenie kolejnych grup keto-iminowych wpływa na długość i wzmocnienie mostka wodorowego związane z wystąpieniem efektu sterycznego. Otrzymane wyniki wskazują, że dominującą formą tautomeryczną jest forma NH, a badane układy posiadają bardzo krótkie wiązania wodorowe typu OHO. Związki **III.1** i **III.2** zostały zbadane za pomocą metod eksperymentalnych spektroskopii w podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego oraz Niekoherentnego Nieelastycznego Rozpraszania Neutronów. Na widmach spektroskopowych IR oraz rozpraszania ramanowskiego zidentyfikowano pasma przypisane drganiom grupy hydroksylowej: drganie rozciągające $\nu(\text{OH})$, drgania deformacyjne w płaszczyźnie $\delta(\text{OH})$ i poza płaszczyzną $\gamma(\text{OH})$. Wartość stosunku izotopowego dla $\nu_{\text{c}}(\text{XHY})$ obliczony na podstawie widma IR i rozpraszania ramanowskiego wynosił około 1 i potwierdzał, że otrzymano związki z bardzo krótkim mostkiem wodorowym. Ponadto wymiana izotopowa oraz analiza PED stanowiły podstawę w przypisaniu drgań odpowiednim pasmom. Spektroskopia IINS stanowiła uzupełnienie badań nad dynamiką mostka

wodorowego (zakres poniżej 500 cm⁻¹). Ponadto otrzymane wyniki eksperymentalne zostały porównane z obliczonymi metodami DFPT oraz CPMD.

W kolejnej części przedstawiono analizę związków z grupy β -hydroksylonaftyloamidów: 3-hydroksynaftaleno-2-yl(morfolino-4-yl)metanon (**IV.1**), 3-hydroksynaftaleno-2-yl(piryldyno-1-yl)metanon (**IV.2**), 3-hydroksy-N,N-dimetylnaftalen-2-karboksyamid (**IV.3**). Efekty dynamiczne zbadano za pomocą spektroskopii NMR oraz obliczeniami metodą DFT. Przeprowadzono optymalizację parametrów geometrycznych oraz wyznaczono krzywe potencjału na rotację wokół wiązania CN oraz CC dla wszystkich trzech związków. Za pomocą spektroskopii NMR określono wpływ polarności otoczenia i temperatury na wzmocnienie mostka wodorowego. Najciekawsze wyniki otrzymano dla związku **IV.1**, co wynika ze zmian konformacyjnych pierścienia morfolinowego.

Ostatnia część pracy doktorskiej zawiera wyniki badań dla wybranych orto-hydroksylowych zasad Schiffa: oksym (1*E*)-1-(5-chloro-2-hydroksy-3-nitrofenylo)etanonu (**V.1**), oksym aldehydu 3-hydroksy-5-(hydroksymetylo)-2-metyloizonikotynowego (**V.2**) oraz 4-hydroksy-6-metylo-3-[(1*E*)-N-metyloetanoimidoyl]-2*H*-piran-2-on (**V.3**). Określono wpływ rodzaju podstawnika na proces przeniesienia protonu oraz równowagę tautomeryczną. Poprzez porównanie struktur krystalicznej i zoptymalizowanej metodą DFT, zdefiniowano wpływ efektu sterycznego na długość i siłę wiązania wodorowego. Wyznaczono krzywe potencjału na ruch protonu w mostku wodorowym dla wszystkich związków. Ustalono, że przeniesienie protonu w mostku wodorowym zachodzi jedynie dla związku **V.3**.