

Streszczenie pracy

Niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe są przedmiotem szczególnego zainteresowania chemików, fizyków chemicznych i farmakologów odkąd tylko zrozumiano rolę, jaką pełnią drobne niuanse rozkładu elektronów w dziedzinach nauki takich, jak chemia supramolekularna lub projektowanie leków. Dla większości dziedzin chemii, rozpoznawanie przyczyn i skutków wariacji w rozkładzie elektronów stało się nieodzowne.

Dla ciał stałych możliwym jest obliczenie rozkładu gęstości elektronowej na podstawie sposobu rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, jeśli tylko substancja naświetlana zorganizowana jest w sposób periodyczny. Przy dostatecznie dobrej jakości danych, zmierzone zostać mogą szczegółowe osobliwości rozkładu gęstości ładunku istotne dla własności tworzonych oddziaływań międzycząsteczkowych. W przedstawianej pracy użyte zostały wysokorozdzielcze dane rentgenograficzne, na podstawie których rozwiązane i udokładnione zostały modele cząsteczkowe uwzględniające szczegółową zmienność gęstości ładunku nadając im sens chemiczny i fizyczny. W udokładnianiu wysokorozdzielczym zastosowano multipolowy model Hansena-Coppensa, otrzymując w ten sposób reprezentację molekuly będącą bazą do topologicznej analizy rozkładu gęstości elektronowej przy pomocy teorii atomów w cząsteczkach R.Badera.

Za podstawę pracy został wybrany zestaw cząstek zawierających naukowo cenne oddziaływania międzycząsteczkowe. Związki te zawierają w swoich kryształach molekularnych interesujące przypadki silnych wiązań wodorowych, nietypowych wiązań halogenowych oraz chalkogenowych. W celu dalszego pogłębienia wiedzy i zrozumienia tych oddziaływań, wysokorozdzielcze badania rentgenograficzne wsparte zostały szeregiem kwantowochemicznych badań tychże systemów, rozszerzając możliwy wgląd w wybrane oddziaływania międzycząsteczkowe.

Wiele z badanych związków posiadało w swej strukturze co najmniej jeden atom siarki, pierwiastek znany ze sprawiania trudności podczas wysokorozdzielczego udokładniania. Trudności te zostały z sukcesem pokonane, pozwalając na szczegółowy wgląd w topologię rozkładu gęstości oddziaływań obejmujących atom siarki. Zidentyfikowano i zbadano wzajemne wiązanie $S \cdots S$, dowodząc że taki angażujący dziurę σ kontakt może w rzeczy samej być wiązaniem międzycząsteczkowym. Podobnie, interakcja atomów chloru zależąca od drobnych zmienności w ich gęstości elektronowej została zidentyfikowana, zanalizowana i modelowana *in silico*.

Analiza topologiczna rozkładu gęstości elektronowej prowadzona była zarówno w oparciu o dane dyfrakcyjne, jak i kwantowochemiczne. Oba podejścia wspierały i uzupełniały się wzajemnie. Dane zebrane przy pomocy tych metod stanowiły podstawę do zbudowania lepszego zrozumienia charakteru badanych oddziaływań niekowalencyjnych, jak również pozwalały na krzyżową weryfikację otrzymywanych wyników. W ramach tej pracy naukowej potwierdzono wzajemne wspieranie się oraz wzajemną weryfikację krystalograficznych i kwantowochemicznych modeli rozkładu gęstości elektronowej jako prawidłową i cenną strategię badawczą.

Większość z badanych systemów była modelowana na podstawie danych rentgenograficznych odbiegających od idealnych, jednak pozwalających na otrzymanie wiarygodnych wyników pod wymogiem ostrożnego, rozsądnego udokładniania i kreatywnego podejścia do napotykaných problemów. Owocem tego procesu jest nowa, wieloetapowa procedura oparta o synergię metod obliczania rozkładu gęstości w oparciu o dane rentgenograficzne oraz obliczenia kwantowochemiczne. Opracowana procedura ma w sobie potencjał umożliwienia badań gęstościowych dla szerokiej grupy kryształów molekularnych dotychczas uważanych za niedostatecznie dobrej jakości na potrzeby wysokorozdzielczych badań dyfraktometrycznych.