

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była

- (a) analiza struktury szeregu cyklofanów z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT) oraz porównanie uzyskanych wyników z dostępnymi danymi doświadczalnymi, w celu zrozumienia czynników wpływających na budowę tych cząsteczek oraz ich właściwości, jak również określenie brakujących parametrów strukturalnych dla znanych i hipotetycznych cząsteczek,
- (b) przeprowadzenie obliczeń DFT parametrów spektralnych NMR i porównanie ich z istniejącymi wynikami doświadczalnymi, oraz
- (c) obliczenie poziomów elektronowych $[n,m]$ paracyklofanów z $m, n = 2 - 4$. Należy podkreślić, że obliczenia zostały poprzedzone pomiarami widm NMR i UV/vis oraz widm emisyjnych wykonanych w Instytucie Chemii Fizycznej PAN i Instytucie Chemii Organicznej. Aby osiągnąć te cele zbadano trzy grupy cząsteczek.

Badania pierwszej grupy związków, [2,2]paracyklofanu i jego pochodnych, pokazały, że funkcjonal B3LYP niezbyt nadaje się do optymalizacji geometrii badanych związków. Wyniki obliczeń parametrów NMR porównano z dostępnymi danymi doświadczalnymi. Należy podkreślić, że wyniki obliczeń dotyczące jedynie protonów można porównać z bardzo dokładnymi wartościami przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia, które zostały zmierzone w IChO PAN i IChF PAN. Wartości teoretyczne wycinalnych stałych sprzężenia w mostkach alifatycznych obliczone dla funkcji baz 6-311G(d,p), cc-pVTZ lub HUZ-IV dobrze zgadzają się z wartościami doświadczalnymi z przybliżonym błędem rms ok. 1,3 Hz, niezależnie od stosowanych funkcji.

Obliczenia optymalnej geometrii dla drugiego zestawu cząsteczek - cyklofanów z mostkiem etylenowym (cyklofenów) - wykazały, że tylko stosując metody ω B97X-D/6-311++G(2d,2p) i ω B97X-D/cc-pVQZ uzyskano wartości długości wiązań $C_{sp^3}C_{sp^3}$ bliskie danym eksperymentalnym. Funkcjonał ω B97X-D daje lepsze wyniki dla długości wiązań, ale obliczone wartości kątów torsyjnych $C_{sp^2}C_{sp^3}C_{sp^3}C_{sp^2}$ nie są zadowalające. W przeciwieństwie do wyników obliczeń geometrii, najgorszą zgodność pomiędzy obliczonymi i doświadczalnymi wartościami parametrów NMR uzyskano stosując metodę ω B97X-D/cc-pVQZ. Biorąc pod uwagę, że stosując różne metody uzyskuje się takie same jakościowe trendy strukturalne i właściwości

NMR hipotetycznych cyklofenów, przyjęto, że obliczone wartości właściwie opisują te parametry dla hipotetycznych układów.

Dla trzeciego zestawu cząsteczek, $[m,n]$ paracyklofanów z $m, n = 2 - 4$ obliczono wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia. Obliczenia DFT w zadowalający sposób odtwarzają eksperymentalne trendy parametrów geometrycznych i widm NMR oraz długości fal absorpcji i emisji. Uwzględnienie korekty dyspersji funkcjonałów poprawia optymalizację geometrii, z wyjątkiem kąta skręcenia $C_{sp^2}C_{sp^3}C_{sp^3}C_{sp^2}$ $[2,2]$ paracyklofanu.