

**BOROWCE JAKO CENTRA KWASÓW LEWISA
W ODDZIAŁYWANIACH
MIĘDZYCZĄSTECzkOWYCH – PORÓWNANIE
Z WIĄZANIAMi WODOROWYMI**

**TRIELS AS CENTERS OF LEWIS ACIDS
IN INTERMOLECULAR INTERACTIONS
– COMPARISON WITH HYDROGEN BONDS**

Sławomir Janusz Grabowski^{1,2*}

¹ *Faculty of Chemistry, University of the Basque Country and Donostia
International Physics Center (DIPC), P.K. 1072
20080 Donostia - San Sebastián, Spain
e-mail: s.grabowski@ikerbasque.org*

² *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science
48011 Bilbao, Spain*

Praca dedykowana Profesorowi Lucjanowi Sobczykowi z okazji 90. rocznicy urodzin

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Klasyfikacja oddziaływań

1. Borowce jako centra kwasów Lewisa
2. Definicja oddziaływań borowców a definicja wiązania wodorowego
3. Energie oddziaływania borowców
4. Porównanie wiązań borowcowych i wiązań wodorowych, motywy strukturalne
5. Podobieństwa i różnice wiązań borowcowych i wiązań wodorowych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Prof. Sławomir Janusz Grabowski obronił pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w 1981 roku pod opieką profesora Andrzeja Lesia (promotorem pracy był profesor Włodzimierz Kołos), a w roku 1986 obronił pracę doktorską na tymże wydziale. Jej promotorem był prof. dr hab. Tadeusz M. Krygowski. W roku 1998 obronił rozprawę habilitacyjną na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej. W roku 2005, pracując na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, otrzymał tytuł profesora. Od roku 2009 pracuje na stanowisku profesora w Uniwersytecie Kraju Basków w San Sebastian. Odbывał staże naukowe oraz pracował w ośrodkach naukowych w kraju i za granicą, m.in. E.T.H Zentrum w Zurychu, Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytecie w Uppsali, Uniwersytecie w Grenoble, Uniwersytecie w Jackson, Uniwersytecie w Fukuoka. Jest autorem i współautorem ponad stu osiemdziesięciu publikacji o zasięgu międzynarodowym oraz 14 rozdziałów w monografiach naukowych, wydanych przez takie wydawnictwa, jak Elsevier, Royal Chemical Society, Wiley-VCH, Springer i inne. Jest również edytorem książek *Hydrogen Bonding – New Insights* (Springer, 2006) oraz *Analysis of Hydrogen Bonds in Crystals* (edycja drukowana numeru specjalnego Crystals), MDPI, Basel, Beijing, Wuhan, Barcelona 2016). Należy do komitetów redakcyjnych pism *Journal of Physical Organic Chemistry*, *Computational and Theoretical Chemistry* (poprzednio *Journal of Molecular Structure – Theochem.*) oraz *Crystals*, gdzie jest edytorem głównym sekcji *Interactions in Crystal Structures*. Wielokrotnie prezentował wykłady podczas konferencji w kraju i za granicą, wielokrotnie na zaproszenie (tzw. invited lectures). Zainteresowania naukowe S. Grabowskiego dotyczą oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych, przede wszystkim wiązania wodorowego i diwodorowego. W badaniach stosuje metody kwantowo-chemiczne oraz analizuje dane eksperymentalne, przede wszystkim w oparciu o wyniki pomiarów z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich i dyfrakcji neutronów; stosuje metody statystyczne do analizy wyników obliczeń teoretycznych oraz danych eksperymentalnych.

ABSTRACT

The triel bonds are analyzed and compared with the hydrogen bond interaction. The triel bonds belong to the class of interactions that are named as the σ -hole and π -hole bonds. The σ -hole bond is an interaction between the σ -hole characterized by the positive electrostatic potential and the electron rich regions such as lone electron pairs, π -electron systems, in other words, centers playing a role of Lewis bases. The σ -holes may be observed for elements of the 14–18 groups of the periodic system and the corresponding interactions with Lewis bases are named; tetrel, pnictogen, chalcogen, halogen and aerogen bonds, respectively. On the other hand, π -holes also characterized by the positive electrostatic potential are observed for centers in planar molecules or planar fragments of molecules in regions above those planes. π -holes may be attributed to triel centers (13th group of the periodic system). The boron and aluminium trihydrides and trihalides are examples of molecules where triels are characterized by π -holes.

The mechanism of the triel bond formation is very similar to the mechanism of the formation of the hydrogen bond. It is the Lewis acid – Lewis base interaction where the electron charge transfer from the base unit to the acid one is observed. Next there is outflow of the electron charge from the triel center to the other parts of the Lewis acid unit; in other words the positive charge of the triel center increases as a result of complexation. The triel bonds are often very strong and often they possess characteristics of typical covalent bonds; this is confirmed by the QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) and NBO (Natural Bond Orbital) approaches. For example, for the triel bonds the bond paths between the triel center and the Lewis base center are observed with the bond critical points (BCPs) attributed to those paths. Similarly for the A-H...B hydrogen bonds the H...B bond paths are observed. The parameters of those BCPs often indicate the covalent character of the triel bonds and analogously those characteristics for H-bonds may also indicate the covalent character of the latter interactions.

It is very interesting that the triel bonds are observed experimentally in the real systems; for example in crystal structures. The triel center which is trivalent and possesses the trigonal configuration is hypovalent; it means that the octet rule is not obeyed here because of the valence electrons' deficiency (the triel center possesses six valence electrons in such species). Thus it may interact with one Lewis base ligand reaching rather stable octet and tetrahedral configuration. If the trivalent triel center interacts with two Lewis base ligands thus it may lead to the configuration of the trigonal bipyramid with the hypervalent and pentavalent triel center. These kinds of the triel species occur in crystal structures that are described here.

Keywords: hydrogen bond, triel bond, electrostatic potential, σ -hole, π -hole, electron charge shift, crystal structures

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, wiązanie borowcowe, potencjał elektrostatyczny, dziura σ , dziura π , przesunięcie ładunku elektronowego, struktury krystaliczne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

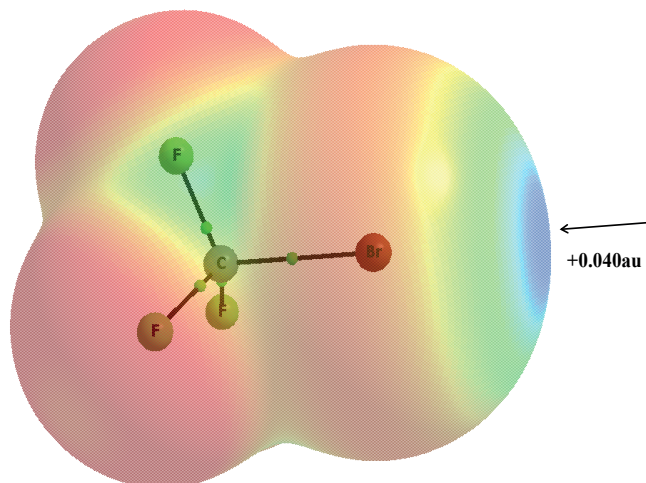
MEP	- molekularny potencjał elektrostatyczny (ang. <i>molecular electrostatic potential</i>)
EP	- potencjał elektrostatyczny (ang. <i>electrostatic potential</i>)
au	- jednostka atomowa (ang. <i>atomic unit</i>)
QTAIM	- Kwantowa Teoria „Atomy w Cząsteczkach” (ang. <i>Quantum Theory of „Atoms in Molecules”</i>)
NBO	- Naturalny Orbital Wiązania (ang. <i>Natural Bond Orbital</i>)
BCP	- punkt krytyczny wiązania (ang. <i>bond critical point</i>)

KLASYFIKACJA ODDZIAŁYWAŃ

Oddziaływania między- i wewnątrzcząsteczkowe odgrywają znaczącą rolę w różnorodnych procesach fizycznych, chemicznych i biochemicznych [1]. Wielokrotnie są one etapem wstępnym reakcji chemicznych. Przykładowo: wiązanie diwodorowe $A-H^{\delta+} \dots \delta^-H-B$ (A i B oznaczają odpowiednio kwas i zasadę Lewisa) często prowadzi do uwolnienia wodoru cząsteczkowego [2], wiązanie wodorowe $A-H \dots B$ jest w niektórych przypadkach etapem wstępnym procesu przeniesienia protonu, $A-H \dots B \rightarrow A^- \dots H^+B$ [3, 4], niektóre oddziaływania z pierwiastkami 14-tej grupy układu okresowego, jako centrami kwasów Lewisa, prowadzą do reakcji S_N2 etc. [5]. Z tego powodu liczne prace, a w szczególności artykuły przeglądowe, dotyczą prób klasyfikacji tych oddziaływań oraz prób ich zdefiniowania. Szczególnym przypadkiem jest wiązanie wodorowe, które było już wielokrotnie definiowane, lecz dotychczasowe definicje budzą zastrzeżenia i trudno wskazać taką, która prawidłowo wskazywałaby odpowiednią grupę oddziaływań.

Niektóre z oddziaływań, włączając wiązanie wodorowe, zostały kilka lat temu opisane w *Wiadomościach Chemicznych* [6], jednak badania dotyczące różnorodnych oddziaływań znacznie się rozwinęły, zaproponowano także ich nowe, liczne klasyfikacje [7]. Wydaje się, iż tak zwana koncepcja σ -hole (dziury sigma) obejmuje znaczne spektrum różnorodnych oddziaływań, które nazywane są wiązaniami dziur sigma (σ -hole bonds) [8]. Zwraca się szczególną uwagę na elektrostatyczną naturę tych oddziaływań, a istotną częścią różnorodnych badań jest analiza molekularnych potencjałów elektrostatycznych (ang. *molecular electrostatic potentials*, MEPs).

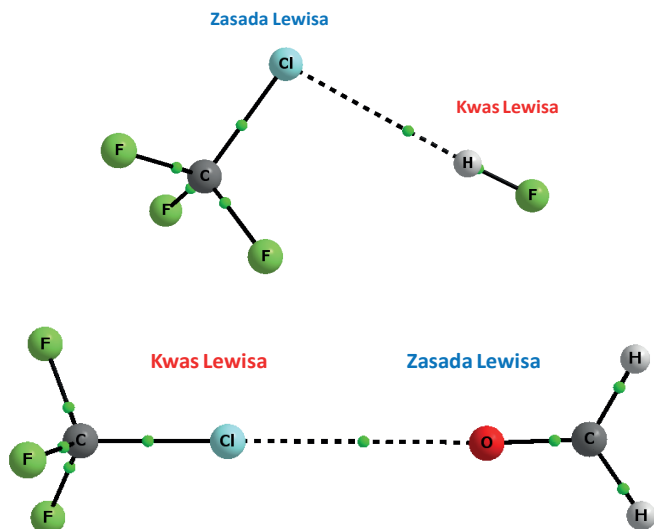
Powyzsza koncepcja dziury sigma pozwoliła na wyjaśnienie natury tak zwanych wiązań halogenowych [7, 8], gdzie halogeny, znane jako elektroujemne pierwiastki, oddziałują jak kwasy Lewisa. Jak to jest możliwe? Przykładem może być cząsteczka CF_3Br , gdzie centrum bromu może oddziaływać jak kwas Lewisa, a również jak zasada Lewisa. Rysunek 1 prezentuje MEP dla tej cząsteczki, obserwujemy dodatni potencjał elektrostatyczny (ang. *electrostatic potential*, EP) wzdłuż wiązania C-Br, natomiast w kierunku prostopadłym ujemny potencjał odpowiadający wolnym parom elektronowym bromu. Dodatni EP można łatwo wytłumaczyć, bazując na podstawowych informacjach o konfiguracji elektronowej bromu, który posiada elektrony walencyjne $4s^2$, $4p_x^2$, $4p_y^2$ i $4p_z^1$. W połowie wypełniony orbital $4p_z$ oddziałuje z orbitalem węgla, tworząc orbital molekularny σ . Pojedynczy elektron $4p_z$ jest przede wszystkim zlokalizowany na tym orbitalu σ co powoduje niedobór gęstości elektronowej wzdłuż wiązania C-Br, na powierzchni atomu bromu (dziura σ), obserwujemy tutaj dodatni EP. Najczęściej rozpatruje się powierzchnię molekularną o gęstości elektronowej 0.001 au (au – *atomic unit*, czyli jednostka atomowa) [9]. Rysunek 1 przedstawia taką powierzchnię z zaznaczonym potencjałem elektrostatycznym (kolor określa wartość potencjału).



Rysunek 1. Powierzchnia potencjału elektrostatycznego dla CF_3Br ; uwzględniono powierzchnię o gęstości elektronowej 0.001 au; kolor niebieski odpowiada maksimum EP, a kolor czerwony minimum EP; wskazano wartość maksimum EP

Figure 1. The electrostatic potential surface for the CF_3Br species; the surface of 0.001 au electron density is considered; blue color corresponds to the EP maximum while red color to the EP minimum; the EP maximum value is indicated

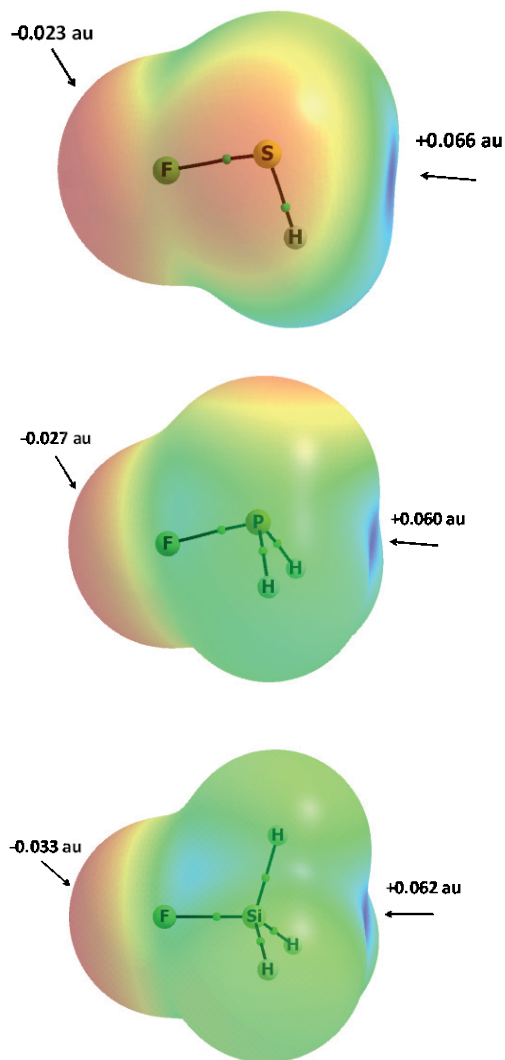
Obserwujemy tutaj podwójny charakter bromu – wzdłuż wiązania C-Br występują oddziaływania z zasadami Lewisa, natomiast w kierunku prostopadłym z kwasami Lewisa. Rysunek 2 przedstawia przykłady dwóch grafów molekularnych dwóch kompleksów CF_3Cl , związku analogicznego do CF_3Br , czyli chlorowcowego odpowiednika, gdzie chlor również może oddziaływać jak kwas i jak zasada, i gdzie można zaobserwować obydwa typy oddziaływań. W kompleksie z fluorowodorem, HF, centrum chloru pełni rolę zasady Lewisa poprzez elektrony wolnych par elektronowych, natomiast z cząsteczką formaldehydu, H_2CO , chlor pełni rolę kwasu Lewisa poprzez dziurę sigma. Formaldehyd pełni tu rolę zasady Lewisa poprzez atom tlenu.



Rysunek 2. Grafy molekularne dwóch kompleksów CF_3Cl ; z HF (góra) i z OCH_2 (dół). Duże koła odpowiadają położeniom atomów, małe zielone koła punktom krytycznym wiązań, linie ciągłe i linie przerywane odpowiadają ścieżkom wiązań

Figure 2. Molecular graphs of two complexes of CF_3Cl ; with HF (top) and with OCH_2 (bottom). Big circles correspond to positions of atoms, small green circles to bond critical points, solid and broken lines to bond paths

Zaobserwowano, iż właściwości kwasowe halogenu wzrastają w miarę wzrostu jego liczby atomowej, czyli $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, wzrasta wtedy dodatni potencjał elektrostatyczny dziury sigma [7, 8]. Dziura σ w przypadku fluoru praktycznie nie istnieje. Przykładowo, dla cząsteczki CF_4 całe powierzchnie odpowiadające atomom fluoru charakteryzują się ujemnym EP, tylko w przypadkach nielicznych związków fluor pełni rolę centrum kwasu Lewisa.



Rysunek 3. Powierzchnie potencjału elektrostatycznego dla SFH, PFH₂ i SiFH₃ (w porządku od góry w dół); uwzględniono powierzchnie o gęstości elektronicznej 0.001 au; kolor niebieski odpowiada maksimum EP, a kolor czerwony minimum EP; wskazano wartości maksimum i minimum EP

Figure 3. The electrostatic potential surfaces for the SFH, PFH₂ and SiFH₃ species (the order from the top to the bottom); the surfaces of 0.001 au electron density are considered; blue color corresponds to the EP maximum while red color to the EP minimum; the EP maxima and minima are indicated

Podobne dziury sigma pełniące rolę centrów kwasów Lewisa obserwowane są dla pierwiastków grup 14–16 [8], a nawet w przypadku 18-tej grupy gazów szlachetnych [10]. Rysunek 3 przedstawia przykłady związków, gdzie takie centra charakteryzują się obszarami dodatniego potencjału elektrostatycznego; przedstawiono MEP cząsteczek; SFH, PFH₂ i SiFH₃. Można zaobserwować największe, dodatnie

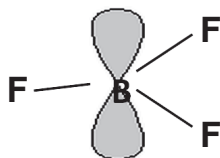
wartości EP odpowiednio na atomach siarki, fosforu i krzemu, wzdłuż wiązań F-S, F-P i F-Si. Dla tych cząsteczek dziury σ istnieją również wzdłuż wiązań H-S, H-P i H-Si, jednak w tych przypadkach obserwujemy znacznie mniejsze wartości EP. Atom fluoru „wyciąga” elektrony z centrów, z którymi jest połączony wzmacniając w ten sposób dziurę σ wzdłuż wymienionych wcześniej z nim wiązań.

Tak więc nie tylko halogeny, ale i pierwiastki innych grup mogą pełnić rolę kwasów Lewisa poprzez podobny mechanizm tworzenia dziur σ , odpowiednie centra grup 14–18 reagują z zasadami Lewisa tworząc wiązania węglowców, pnikogenów, chalkogenów, halogenów i helowców (ang. *tetrel*, *pnicogen*, *chalcogen*, *halogen* i *aerogen bonds*) [7, 10]. W przypadku pierwszej grupy układu okresowego najbardziej znane jest wiązanie wodorowe (ang. *hydrogen bond*), oraz często porównywane do niego wiązanie litowe (ang. *lithium bond*) [11], w ostatnich latach czasami opisywane jest również tak zwane wiązanie berylowe (ang. *beryllium bond*) [12]. Przypadek 13-tej grupy układu okresowego jest opisywany w tym artykule (wiązania borowców – ang. *triel bonds*) [13–16]. Ten rodzaj oddziaływań jest tu porównany z powszechnie znanym wiązaniem wodorowym.

1. BOROWCE JAKO CENTRA KWASÓW LEWISA

Bor często przyjmuje stopień utlenienia III, a w związkach chemicznych jest wtedy trójwalencyjny; konfiguracja elektronów walencyjnych boru w takich związkach jest charakteryzowana przez 6 elektronów, czyli niedobór elektronowy w stosunku do oktetu. Taki niedobór jest nazywany hypowalencyjnością (ang. *hypovalency*) w odróżnieniu od nadmiaru elektronów (więcej niż 8), co jest nazywane hyperwalencyjnością (ang. *hypervalency*) [17]. Podobne związki chemiczne występują w przypadku pozostałych pierwiastków 13-tej grupy układu okresowego, jednak tylko bor jest niemetalem, pozostałe pierwiastki są metalami o właściwościach amfoterycznych. Dlatego, mimo iż wszystkie borowce mogą być centrami kwasowymi w oddziaływaniach z zasadami Lewisa, to oddziaływania te różnią się znacząco, w przypadku różnych borowców.

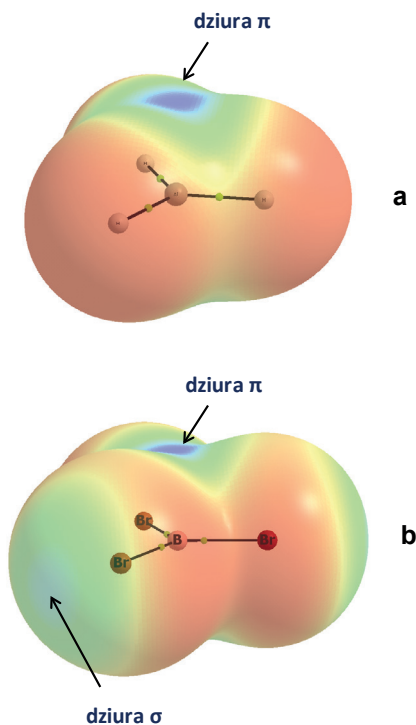
Często obszary dodatniego potencjału elektrostatycznego borowców są klasyfikowane jako dziury π (π -holes) [7]. Dziury π to obszary niedoboru ładunku elektronowego, co skutkuje dodatnimi wartościami EP w płaskich cząsteczkach lub płaskich fragmentach cząsteczek. Przykładowo, w literaturze dotyczącej oddziaływań wymieniono BF_3 , SO_2 i SeO_2 jako takie cząsteczki, gdzie dziury π są zlokalizowane odpowiednio na centrach B, S i Se [7]. Dodatnie wartości EP na centrach trójwalencyjnego boru i innych pierwiastków 13-tej grupy można tłumaczyć hypowalencyjnością i formalnie nie zajęтым orbitalem p prostopadłym do płaszczyzn cząsteczek. Sytuacja taka występuje w przypadku triwodorków i trihalogenków borowców. Rysunek 4 przedstawia schematycznie tę sytuację dla cząsteczki BF_3 [18].



Rysunek 4. Cząsteczka BF_3 , wolny orbital p prostopadły do płaszczyzny cząsteczki jest odpowiedzialny za kwasowe właściwości centrum boru

Figure 4. The BF_3 molecule, the vacant p orbital perpendicular to the plane of molecule is responsible for acidic properties of boron centre

Rysunek 5a przedstawia MEP dla cząsteczki triwodorku glinu, AlH_3 , można tu zaobserwować obszar dziury π , który charakteryzuje dodatnia wartość EP, atomy wodoru są centrami zasadowymi, ze względu na ujemne wartości potencjału. Ciekawą sytuację cząsteczki tribromku boru, BBr_3 , przedstawia Rysunek 5b, gdzie można zaobserwować dziury π dla centrum glinu (nad i pod płaszczyzną cząsteczki tak jak w cząsteczce AlH_3). Ponadto występują tu charakterystyczne dla halogenów trzy dziury sigma (σ -holes) na atomach bromu wzdłuż wiązań B-Br.



Rysunek 5. Powierzchnie potencjału elektrostatycznego dla AlH_3 i BBr_3 (w porządku od góry w dół); uwzględniono powierzchnie o gęstości elektronowej 0.001 au; kolor niebieski odpowiada maksimum EP, a kolor czerwony minimum EP; wskazano rejony dziur π i dziur σ

Figure 5. The electrostatic potential surfaces for AlH_3 and BBr_3 (the order from the top to the bottom); the surfaces of 0.001 au electron density are considered; blue color corresponds to the EP maximum while red color to the EP minimum; the regions of π -holes and σ -holes are indicated

Można się więc spodziewać silnych oddziaływań przyciągających między centrami 13-tej grupy układu okresowego pierwiastków a zasadami Lewisa. Takie oddziaływania można by nazwać wiązaniami borowcowymi (ang. *trial bonds*). Często oddziaływania te są na tyle silne, iż odpowiednie kompleksy traktowane są jak pojedyncze cząsteczki, przykładem jest borazan, NH_3BH_3 – połączenie amoniaku z borowodorem silnym wiązaniem donorowo-akceptorowym [19]. Związek ten i wiele związków pokrewnych, często ulegają odwodornieniu i dlatego są przedmiotem badań dotyczących otrzymania wodoru cząsteczkowego. Ponadto pełnią one istotną rolę w różnorodnych procesach dotyczących magazynowania wodoru, jako potencjalnego paliwa [20].

2. DEFINICJA ODDZIAŁYWAŃ BOROWCÓW A DEFINICJA WIĄZANIA WODOROWEGO

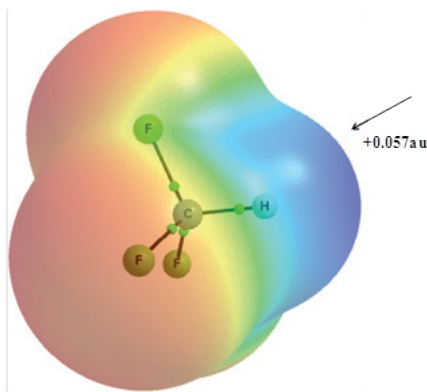
Wiązanie borowcowe (ang. *trial bond*) można zdefiniować jako oddziaływanie dziury π o dodatniej wartości potencjału elektrostatycznego i zlokalizowanej na atomie 13-tej grupy układu okresowego z donorami elektronów, czyli wolnymi parami elektronowymi, elektronami π , czy ogólnie – układami pełniącymi rolę zasad Lewisa [13–16]. Można przypuszczać, że jest to oddziaływanie przede wszystkim o charakterze elektrostatycznym, jednak autorzy koncepcji dziury σ i dziury π zaznaczają, iż tego typu oddziaływania elektrostatyczne posiadają również składowe odpowiadające przesunięciu ładunku elektronowego (ang. *electron charge shift*) oraz składowe odpowiadające oddziaływaniu dyspersyjnemu [7]. Ważne jest to, że elementem łączącym dwa indywidua chemiczne jest tu posiadający ładunek dodatni atom borowca; podobnie jak w wiązaniu wodorowym, gdzie łącznikiem jest dodatnio naładowany atom wodoru. W niektórych opracowaniach zaznacza się, iż wręcz jest to proton; znane są bowiem prace dotyczące wiązań wodorowych, gdzie dwa indywidua chemiczne są połączone protonem [21], lub tak zwane „gąbki protonowe” (ang. *proton sponges*) gdzie proton umieszczony jest między centrami „bogatymi w elektrony [22, 23].” Można się tutaj odwołać do wczesnej definicji wiązania wodorowego Paulinga, iż „w pewnych warunkach atom wodoru jest przyciągany silnie przez dwa atomy, a nie jeden, czyli może być on traktowany jako wiązanie między tymi atomami. Nazywamy to wiązaniem wodorowym” (jest to wolne tłumaczenie z języka angielskiego, oryginalna definicja została podana w cytowaniach) [24].

Ostatnio coraz częściej akceptowana jest definicja wiązania wodorowego rekomendowana przez IUPAC, w dużym stopniu jest to powtórzenie znacznie wcześniejszej definicji Pimentela i McClellana z 1960 roku [25]. W wolnym tłumaczeniu definicja IUPAC stwierdza [26], że „wiązanie wodorowe jest przyciągającym oddziaływaniem między atomem wodoru cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X jest bardziej elektroujemne niż H, i atomem lub grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce, gdzie mamy dowód na utworzenie wiązania.” Zwraca tu uwagę niejasne sformułowanie „dowód”, w oryginalnej definicji „evidence” (oryginalna

definicja w przypisach) [26], które może być punktem wyjścia do nieprawidłowych klasyfikacji niektórych oddziaływań jako wiązań wodorowych.

Wcześniej tu wspomniano, iż wiązanie wodorowe jest często punktem wyjścia dla dalszych procesów, przykładowo: silne oddziaływanie wiązania A-H z zasadą Lewisa B prowadzi do większej polaryzacji tego wiązania, a w skrajnych przypadkach do przeniesienia protonu. Taki proces nie ma miejsca dla wiązań borowcowych, gdzie trójwiązalny borowiec oddziałuje z zasadą Lewisa. Jest to jedna z różnic między obydwoimi typami oddziaływań. Inna różnica dotyczy obszarów o dodatnich wartościach EP dla atomu wodoru w wiązaniu wodorowym i dla centrów borowców, gdzie obserwowane są dziury π . W przypadku wodoru, można jedynie mówić o istnieniu dziury σ . Politzer i współpracownicy zaznaczają, że koncepcja dziury σ może być zastosowana do wiązania wodorowego, tak jak zastosowano ją w przypadku innych oddziaływań dziur σ atomów grup 14–18 [7].

Rysunek 6 przedstawia MEP dla cząsteczki CF_3H gdzie można zaobserwować, iż całej sferze atomu wodoru odpowiada dodatnia wartość potencjału elektrostatycznego. Innymi słowy, atom wodoru może pełnić rolę centrum kwasu Lewisa, to dotyczy wszystkich wiązań wodorowych, atom wodoru nie może pełnić roli kwasu i zasady Lewisa, jednocześnie, tak jak w przypadku halogenów, gdzie istnieją obszary o dodatnich i ujemnych wartościach EP (Rys. 1, Rys. 5b). Podobnie podwójną rolę, jako kwasu i zasady Lewisa, można zaobserwować w przypadku pierwiastków grup 15 i 16 układu okresowego (Rys. 3, cząsteczki PFH_2 i SFH). Wodór, podobnie jak atomy borowców, nie wykazuje podwójnego charakteru w tym samym związku chemicznym. Oczywiście istnieją tak zwane wiązania wodorkowe, $\text{A-H}^{\delta-}\dots\text{B}$ lub diwodorkowe, $\text{A-H}^{\delta+}\dots\text{H-B}$, gdzie wodór o ładunku ujemnym łączy dwa elektrododatnie individua chemiczne, jednak i tu pełni on tylko rolę zasady i nie może jednocześnie oddziaływać jak kwas Lewisa. Podobną sytuację obserwujemy dla węglowców o hybrydyzacji sp^3 , gdzie często wzdłuż wiązań do węglowca istnieją obszary o dodatnich EP, natomiast nie obserwujemy obszarów o ujemnych wartościach potencjału. Taką sytuację prezentuje Rysunek 3 gdzie dla cząsteczki SiFH_3 obszary dodatniego EP to wydłużenia wiązania F-Si oraz wiązań H-Si.



Rysunek 6. Powierzchnia potencjału elektrostatycznego dla CF_3H ; uwzględniono powierzchnię o gęstości elektronowej 0.001 au; kolor niebieski odpowiada maksimum EP, a kolor czerwony minimum EP; wskazano wartość maksimum EP

Figure 6. The electrostatic potential surface for the CF_3H species; the surface of 0.001 au electron density is considered; blue color corresponds to the EP maximum while red color to the EP minimum; the EP maximum value is indicated

Pozostaje problem zaklasyfikowania wiązania wodorowego jako wiązania dziury sigma (ang. σ -hole bond). Dziura σ jest, jak to pokazano dla halogenów, efektem lokalizacji gęstości elektronowej na wiązaniu Z-X (X – atom halogenu, Z – centrum połączone z halogenem), efektem polaryzacji tego wiązania, co powoduje niedobór elektronowy na X, wzdłuż wiązania Z-X. Podobne przesunięcie ładunku elektronowego można zaobserwować dla wiązań A-H (gdzie A jest bardziej elektropodatny niż H). Przykładowo, dla cząsteczek H_2O i HF długości wiązań O-H i F-H (obliczenia MP2/aug-cc-pVTZ) wynoszą 0,961 i 0,922 Å jeśli definiujemy takie długości jako odległości między jądrami; natomiast obliczenia wskazują, iż odległości między maximami odpowiednich gęstości elektronowych wynoszą 0,934 i 0,888 Å. Dla cięższych atomów tlenu i fluoru, położenia jąder praktycznie pokrywają się z położeniami maximów gęstości elektronowych; natomiast znaczące przesunięcie gęstości elektronowej obserwowane jest dla atomów wodoru [27].

Powyższe obliczenia teoretyczne znajdują potwierdzenie w danych eksperymentalnych. W przypadku struktur krystalicznych rozwiązywanych rentgenograficznie, otrzymujemy rozkład maximów gęstości elektronowej, z których wyznacza się długości wiązań; takie długości są systematycznie krótsze niż wyznaczone z pomiarów neutronograficznych, gdzie otrzymuje się rozkład położenia jąder. Różnice te mogą być częściowo rezultatem sferycznego (izotropowego) przybliżenia drgań termicznych atomów wodoru w metodzie rentgenograficznej, jednak można sądzić, że częściowo są one efektem opisanych wyżej przesunięć ładunku elektronowego. Zatem powyższe wyniki wskazują, iż wiązanie wodorowe może być zaklasyfikowane jako wiązanie dziury sigma, podobnie jak wiązanie halogenowe i inne oddziaływania opisane wcześniej; natomiast wiązania borowcowe to wiązania dziur

π . Jednak w obu przypadkach, oddziaływań borowców oraz wiązania wodorowego, borowiec i wodór posiadają dodatni EP i oddziałują jak kwasy Lewisa.

3. ENERGIE ODDZIAŁYWANIA BOROWCÓW

W przypadku kompleksu połączonego wiązaniem wodorowym, często przyjmuje się, że energia wiążąca tego kompleksu odpowiada energii wiązania wodorowego, ponieważ pozostałe oddziaływania przyciągające w kompleksie są znacznie słabsze i można je zaniedbać. Podobnie w przypadku związków borowców, możemy przyjąć iż oddziaływanie między atomem borowca i centrum elektronodonorowym jest najważniejsze, a pozostałe oddziaływania zaniedbujemy.

Energia wiązania to różnica energii kompleksu i sumy energii tworzących kompleks monomerów [28]. W przypadku trwałego kompleksu, energia wiązania ma wartość ujemną. Zarówno geometria kompleksu, jak i geometria monomerów, odpowiadają minimum energetycznym. Oznacza to, iż energia wiązania zawiera dodatnią energię deformacji odpowiadającą zmianie energii monomerów, które będąc izolowane, znajdowały się w minimum energetycznym, natomiast w kompleksie podwyższają swoją energię (zmieniając również geometrię). Przyciągające oddziaływanie między monomerami w kompleksie kompensuje dodatnią energię deformacji.

Tabela 1. Wybrane parametry kompleksów cyjanowodoru; odległość borowiec – azot, Z...N (w Å), energia wiązania w kompleksie (kcal/mol), maksymalny potencjał elektrostatyczny na centrum borowca dla izolowanych cząsteczek ZX(H)₃ (w jednostkach atomowych), rezultaty MP2/aug-cc-pVTZ

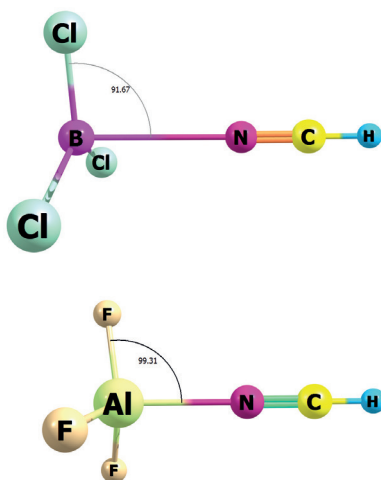
Table 1. Selected parameters of complexes of hydrogen cyanide; the triel – nitrogen distance, Z...N (in Å), the binding energy (in kcal/mol), electrostatic potential maximum for the triel centre (in atomic units) for isolated ZX(H)₃ species, MP2/aug-cc-pVTZ results

Kompleks	Odległość Z...N	Energia wiązania	EP ZX(H) ₃
BH ₃ -NCH	1,583	-18,6	0,0701
AlH ₃ -NCH	2,099	-17,6	0,1303
BF ₃ -NCH	2,364	-5,2	0,0895
AlF ₃ -NCH	2,028	-25,5	0,2020
BCl ₃ -NCH	2,817	-3,2	0,0432
AlCl ₃ -NCH	2,023	-23,8	0,1224

Tabela 1 prezentuje przykłady kompleksów triwodorków i trihalogenków boru i glinu z cyjanowodorem [13, 14]. W wielu przypadkach można tu zaobserwować silne oddziaływania bor/glin...azot przekraczające 20 kcal/mol (wartość bezwzględna), są to wartości zbliżone do wartości dla typowych wiązań kowalencyjnych. Odległości borowiec...azot wynoszą około 2 Å, jedynie w przypadku kompleksu trichlorku boru, BCl₃-NCH, obserwujemy odległość przekraczającą 2,8 Å, natomiast w kompleksie triwodorku boru, BH₃-NCH, obserwujemy odległość poni-

żej 1,6 Å. Z literatury wiadomo, iż BH_3 jest bardzo silnym kwasem Lewisa [13, 14], który oddziałując poprzez bor z układami elektronodonorowymi często tworzy wiązania kowalencyjne. Krótka odległość B...N w kompleksie $\text{BH}_3\text{-NCH}$ może wskazywać na kowalencyjny charakter oddziaływania B...N.

Porównując dodatni potencjał elektrostatyczny na centrach boru i glinu, można zaobserwować większe wartości EP dla glinu, w zakresie 0,12–0,20 au, podczas gdy dla boru zakres ten wynosi 0,04–0,10 au (Tab. 1). Może to wskazywać na większy udział oddziaływania elektrostatycznego w przypadku kompleksów z glinem, podczas gdy dla kompleksów boru, inne oddziaływania przyciągające mogą być bardziej istotne. Rysunek 7 przedstawia dwa kompleksy różniące się mocą oddziaływania, dla kompleksu $\text{BCl}_3\text{-NCH}$ energia wiązania wynosi $-3,2$ kcal/mol i dlatego w kompleksie cząsteczka BCl_3 niewielkim stopniu ulega deformacji, zachowując praktycznie swoją trygonalną konfigurację, kąt Cl-B-N wynosi tu $91,7^\circ$ i jest bliski 90° (w tym ostatnim przypadku zachowana jest całkowicie trygonalna konfiguracja). W przypadku kompleksu $\text{AlF}_3\text{-NCH}$, gdzie energia wiązania wynosi $-25,5$ kcal/mol, obserwujemy kąt F-Al-N równy $99,3^\circ$. Jest to znacząca deformacja struktury trygonalnej AlF_3 , glin zbliżony jest tu do konfiguracji tetraedrycznej. Zaobserwowano, iż silniejszym oddziaływaniom trójwalencyjnego borowca z zasadami Lewisa towarzyszą większe deformacje trygonalnych cząsteczek, co dalej prowadzi do tetraedrycznej konfiguracji borowca w utworzonym kompleksie.



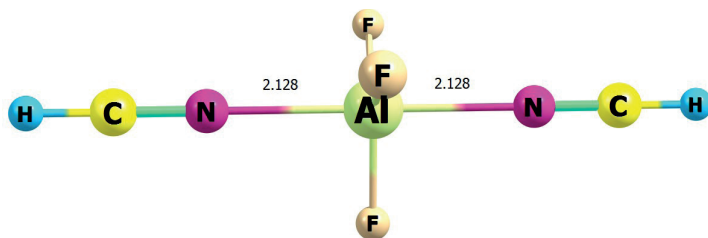
Rysunek 7. Kompleksy $\text{BCl}_3\text{-NCH}$ (góra) i $\text{AlF}_3\text{-NCH}$ (dół), przedstawiono wartości kątów Cl-B-N i F-Al-N (w stopniach)

Figure 7. The $\text{BCl}_3\text{-NCH}$ (top) and $\text{AlF}_3\text{-NCH}$ (bottom) complexes, the Cl-B-N and F-Al-N angles (degrees) are presented

Powyższa dyskusja prowadzi do wniosku, iż hypowalencyjny atom borowca (oznaczany dalej jako Z) w związku trójwalencyjnym, scharakteryzowany poprzez niedobór elektronów (6 elektronów), oddziałując silnie z zasadą Lewisa przyjmuje

strukturę tetraedru, w której Z osiąga strukturę elektronową oktetu. Ciekawe jest to, iż borowiec może dalej reagować z kolejną cząsteczką zasady Lewisa i jeśli obydwa oddziaływania borowiec-zasada są dostatecznie silne, można mówić o pentawalencyjnym atomie Z, posiadającym 10 elektronów walencyjnych, czyli charakteryzującym się hyperwalencyjnością. Należy zaznaczyć, iż w niektórych pracach kwestionuje się istnienie zjawiska hyperwalencyjności. Warto przypomnieć fakt, że dla takich wielowalencyjnych centrów jak Z, odpowiednie wiązania chemiczne są silnie spolaryzowane, rzędy wiązań są często mniejsze od jedności i *de facto* nie można stwierdzić, iż rozpatrywane centrum posiada więcej niż osiem elektronów walencyjnych [29].

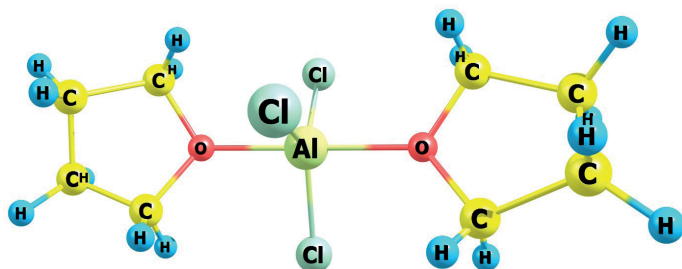
Wracając do centrum Z trójwalencyjnego atomu 13-tej grupy, który reaguje dodatkowo z dwiema cząsteczkami zasad Lewisa, Rysunek 8 przedstawia odpowiedni przykład kompleksu $\text{AlF}_3\text{-(NCH)}_2$, dla którego wykonano odpowiednie obliczenia (MP2/aug-cc-pVTZ) [13, 14]. W miarę krótkie kontakty ($\sim 2 \text{ \AA}$) oraz energia wiązania $-35,6 \text{ kcal/mol}$ świadczą o silnych oddziaływaniach $\text{Al}\dots\text{N}$, jest to regularna struktura bipiramidy trygonalnej (symetria D_{3h}).



Rysunek 8. Kompleks $\text{AlF}_3\text{-(NCH)}_2$, przedstawiono odległości $\text{Al}\dots\text{N}$ (Å)

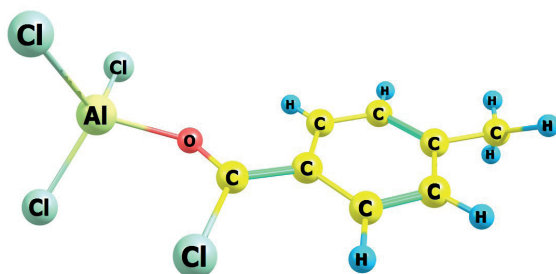
Figure 8. The $\text{AlF}_3\text{-(NCH)}_2$ complex, the $\text{Al}\dots\text{N}$ distances (Å) are presented

Formalnie w tym kompleksie glin posiada 10 elektronów walencyjnych, jednak elektrony wiązań są głównie zlokalizowane na atomach fluoru i azotu, ładunek glinu w kompleksie wynosi $+2,66 \text{ au}$, co w przybliżeniu odpowiada jonowi Al^{3+} ; polaryzacja wiązań Al-F wynosi 7,5% (procent liczony na atomie glinu), co potwierdza lokalizację ładunku elektronowego na atomach fluoru. Można więc stwierdzić, iż zastrzeżenia dotyczące zjawiska hyperwalencyjności, wcześniej tu opisane, znajdują potwierdzenie w prezentowanych rezultatach. Prezentowane wyniki obliczeń są potwierdzone eksperymentalnie – w wielu strukturach krystalicznych znaleziono wielowalencyjne centra boru i innych pierwiastków grupy 13. Rysunek 9 przedstawia fragment struktury krystalicznej, cząsteczkę (system) trichloro-bis(tetrahydrofuran)-aluminium (*refcode* ALCTHF). Można tu stwierdzić, iż powstała cząsteczka jest rezultatem oddziaływania poprzez centrum Al płaskiej cząsteczki trichlororku glinu z dwiema cząsteczkami tetrahydrofuranu. Takie pentawalencyjne centra glinu i boru często występują w strukturach krystalicznych [15].



Rysunek 9. Fragment struktury krystalicznej (ALCTHF *refcode*) z pentawalencyjnym centrum aluminium; struktura z Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Figure 9. The fragment of the crystal structure (ALCTHF *refcode*); where the aluminum centre is pentavalent; the structure taken from Cambridge Structural Database (CSD) [30]



Rysunek 10. Fragment struktury krystalicznej (ALCPTU *refcode*) z tetrawalencyjnym centrum aluminium; struktura z Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Figure 10. The fragment of the crystal structure (ALCPTU *refcode*) where the aluminum centre is tetravalent; the structure taken from Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Rysunek 10 przedstawia fragment struktury krystalicznej (*refcode* ALCPTU), gdzie cząsteczka $AlCl_3$ dodatkowo oddziałuje tylko z jednym centrum tlenu, przyjmując w przybliżeniu strukturę tetraedryczną; w tym przypadku centrum glinu formalnie posiada strukturę oktetu elektronów walencyjnych.

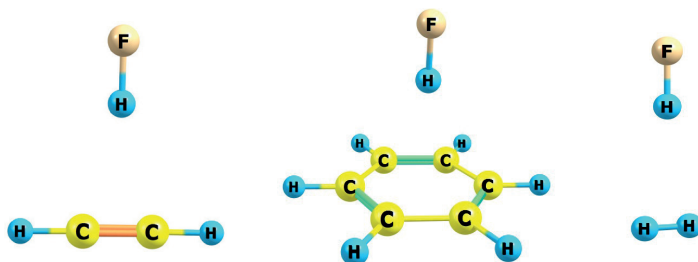
4. PORÓWNANIE WIĄZAŃ BOROWCOWYCH I WIĄZAŃ WODOROWYCH, MOTYWY STRUKTURALNE

Najczęściej przedmiotem badań są trójcentrowe wiązania wodorowe A-H...B, gdzie elementem łączącym dwie cząsteczki lub fragmenty tej samej cząsteczki, są atomy A i H należące do układu spełniającego rolę kwasu Lewisa (donora protonu) oraz atom B, centrum zasady Lewisa (akceptor protonu). A, B oraz H to pojedyncze centra; jednak centrum zasady Lewisa niekoniecznie musi być jednoatomowe (jednocentrowe); często rolę akceptora protonu pełnią elektrony π w takich układach jak acetylen, etylen i ich pochodne, benzen i inne układy aromatyczne itd. Istnieje bogata literatura na temat tego typu wiązań wodorowych, które często oznaczane są

jako oddziaływania A-H... π ; tego typu wiązania wodorowe bardzo często występują w strukturach krystalicznych [31, 32].

Innym typem wielocentrowych akceptorów protonu w wiązaniach wodorowych są oddziaływania A-H... σ , gdzie elektrony sigma wodoru cząsteczkowego pełnią rolę zasady Lewisa [33]. Tego typu układy były przede wszystkim badane teoretycznie, ale istnieją także prace eksperymentalne nad tymi oddziaływaniami. Są to prace dotyczące układu FH-H₂, gdzie cząsteczka fluorowodoru jest prostopadła do cząsteczki wodoru [34], obserwujemy tu wiązanie wodorowe F-H... σ . W innej pracy eksperymentalnej był badany układ H₂-HCO⁺ gdzie obserwujemy wiązanie wodorowe C-H... σ [35].

Rysunek 11 prezentuje kilka układów z wielocentrowymi akceptorami protonu, analizowanymi teoretycznie. We wszystkich tych kompleksach cząsteczka fluorowodoru jest donorem protonu, a wielocentrowymi akceptorami protonu są, acetylen i benzen (elektrony π) oraz wodór cząsteczkowy (elektrony σ). Z reguły wiązania wodorowe typu A-H... π są słabszymi oddziaływaniami niż konwencjonalne wiązania A-H...B. Przykładowo: w kompleksach H₂O-HF i H₂CO-HF, gdzie obserwujemy wiązania wodorowe typu F-H...O, energia wiążąca wynosi odpowiednio -7,7 i -6,6 kcal/mol, natomiast w przypadku kompleksów FH-C₂H₂ oraz FH-C₆H₆ energia ta wynosi w obu przypadkach -3,2 kcal/mol. Dla kompleksu FH-H₂ energia wiązania wynosi ~-1 kcal/mol (obliczenia MP2/6-311++G(d,p)). Innymi słowy: obserwujemy tutaj trzy podstawowe typy wiązań wodorowych; A-H...B, A-H... π oraz A-H... σ . Badane były również wiązania wodorowe, w których obserwujemy wielocentrowe donory i akceptory protonu, na przykład proton łączący dwie cząsteczki acetyleny poprzez elektrony π , C₂H₂...H⁺...C₂H₂, lub inne układy pi-elektronowe, które są połączone poprzez proton [36]. Tego typu układy badano eksperymentalnie [37]; jednak są to badania sporadyczne.

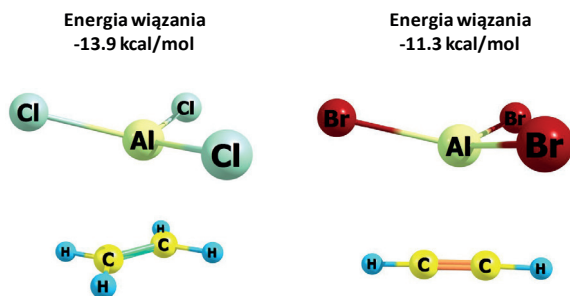


Rysunek 11. Kompleksy fluorowodoru z acetylenem, benzenem i wodorem cząsteczkowym (od lewej strony do prawej)

Figure 11. The complexes of hydrogen fluoride with acetylene, benzene and molecular hydrogen (from left side to right side)

Powstaje pytanie, czy podobne trzy typy oddziaływań, wymienione wcześniej dla wiązań wodorowych, występują również wtedy, gdy centrum kwasu Lewisa jest atom 13-tej grupy układu okresowego. Typowe oddziaływania atomu borowca ... jednocentrowy donor elektronów, były analizowane w poprzednich rozdziałach

tego przeglądu. Często są to bardzo silne oddziaływania posiadające cechy typowych wiązań chemicznych. Znane są również przypadki, kiedy elektrony π lub elektrony σ pełnią rolę zasad Lewisa, a atom borowca jest centrum kwasowym. Prace teoretyczne dotyczące takich oddziaływań były prowadzone stosunkowo wcześniej, analizowano kompleksy triwodorku boru, BH_3 , z acetylenem, etylenem i wodorem molekularnym, jako układami elektronodonorowymi [38]. Energie oddziaływania (wartości bezwzględne tych energii) nie przekraczały jednak 2–3 kcal/mol dla układów z etylenem i wodorem, silniejsze oddziaływanie obserwujemy dla kompleksu $BH_3-C_2H_2$. Obserwacje te zostały potwierdzone w ostatnich badaniach [15]. W kompleksach trihalogenków boru z acetylenem i etylenem energie wiązania wynoszą ~ -2 – -3 kcal/mol. Silniejsze oddziaływania występują dla analogicznych kompleksów, gdzie atom glinu pełni rolę centrum kwasu Lewisa. Wartości bezwzględne energii wiązania przekraczają tu znacznie 10 kcal/mol (obliczenia MP2/ aug-cc-pVTZ); Rysunek 12 przedstawia przykłady dwóch takich kompleksów, atom glinu pełniący rolę centrum kwasu Lewisa oddziałuje tutaj z elektronami π etylenu bądź acetyleny; podobnie jak oddziałuje proton, w przypadku wiązań wodorowych A-H... π .



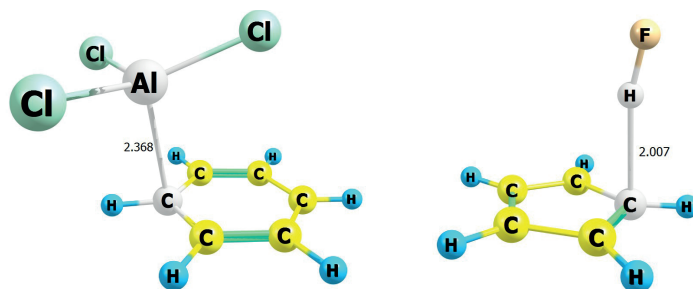
Rysunek 12. Kompleksy $AlCl_3-C_2H_4$ (lewa strona) i $AlBr_3-C_2H_2$ (strona prawa), przedstawiono wartości energii wiązań (kcal/mol)

Figure 12. The $AlCl_3-C_2H_4$ (left) and $AlBr_3-C_2H_2$ (right) complexes, the binding energies (in kcal/mol) are presented

W przypadku kompleksów triwodorków i trihalogenków boru i glinu z benzenem, analizowanych ostatnio, obliczono energię wiązania ~ -5 kcal/mol dla kompleksów boru, natomiast dla kompleksów glinu występują znacznie silniejsze oddziaływania, $\sim -14,5$ kcal/mol [16].

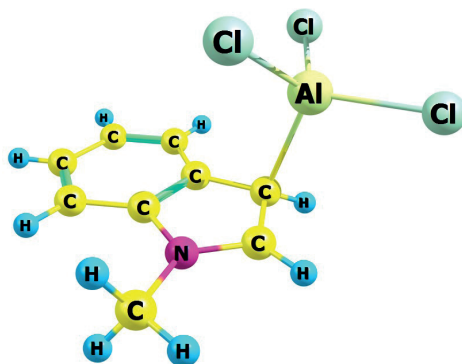
Rysunek 13 przedstawia, przykładowo, dwa takie kompleksy, gdzie elektrony π układów aromatycznych pełnią rolę zasad Lewisa, jeden przypadek dotyczy wiązania borowcowego, drugi wiązania wodorowego. Glin jest centrum kwasu Lewisa w kompleksie $AlCl_3-C_6H_6$. Można tu zaobserwować, iż Al najsilniej oddziałuje z jednym z atomów węgla pierścienia benzenowego, a nie z całym układem π -elektronowym. Ten atom węgla, spośród innych atomów węgla pierścienia, jest położony najbliżej centrum Al i charakteryzuje się „najbardziej ujemnym” ładunkiem, czyli jest najsilniej zasadowy. Podobne sytuacje zaobserwowano w przypadku

wiązań wodorowych, np. w kompleksie jonu cyklopentadienyłowego z fluorowodorem (Rys. 13), $C_5H_5^-HF$, jeden z atomów węgla pierścienia posiadający najniższy ładunek (ujemny), znajduje się w kompleksie najbliżej wodoru cząsteczki HF. W kompleksie C_6H_6-HF prezentowanym wcześniej (Rys. 11) cząsteczka HF jest w przybliżeniu skierowana do centrum pierścienia benzenowego, jednak kompleks nie posiada idealnej symetrii C_{6v} ; taką symetrią natomiast charakteryzuje się kompleks C_6H_6-HCCH , gdzie elektrony π benzenu pełnią rolę zasady Lewisa, natomiast donorem protonu jest cząsteczka acetylenu.



Rysunek 13. Kompleksy $AlCl_3-C_5H_5^-$ (na lewo) i $C_5H_5^-HF$ (na prawo), przedstawiono odległości $Al\dots C$ i $H\dots C$ (Å)

Figure 13. The $AlCl_3-C_5H_5^-$ (left) and $C_5H_5^-HF$ (right) complexes, the $Al\dots C$ and $H\dots C$ distances (Å) are presented

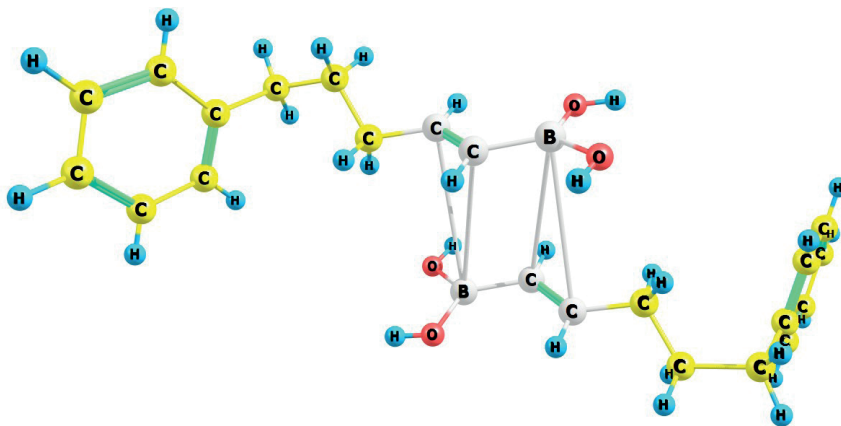


Rysunek 14. Fragment struktury krystalicznej (MIFFAK *refcode*) gdzie centrum aluminium oddziałuje z pierścieniem π -elektronowym; struktura wzięta z Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Figure 14. The fragment of the crystal structure (MIFFAK *refcode*) where the aluminum centre interacts with the ring π -electron system; the structure taken from Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Warto zauważyć, że omawiane tu wcześniej oddziaływania z udziałem boru lub glinu występują w strukturach krystalicznych [15]. Rysunek 14 przedstawia fragment struktury krystalicznej – kompleks, w którym atom Al cząsteczki trichlorku glinu oddziałuje z jednym z atomów węgla układu pierścieniowego. Kompleks ten charakteryzuje oddziaływanie podobne do tego, które zostało omówione wcześniej w kompleksie, $C_6H_6-AlCl_3$. Rysunek 15 natomiast prezentuje fragment struktury

krystalicznej, w której trójwalencyjny atom boru oddziałuje z formalnie podwójnym wiązaniem C=C, czyli z elektronami π . Na rysunku widać dwa takie oddziaływania (B...C=C).

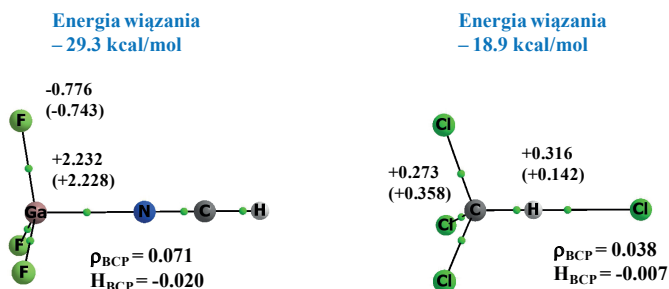


Rysunek 15. Fragment struktury krystalicznej (ZOHDUX *refcode*), gdzie centra boru oddziałują z układami π -elektronowymi; struktura wzięta z Cambridge Structural Database (CSD) [30]

Figure 15. The fragment of the crystal structure (ZOHDUX *refcode*) where the boron centers interact with π -electron systems; the structure taken from Cambridge Structural Database (CSD) [30]

5. PODOBIENSTWA I RÓŻNICE WIĄZAŃ BOROWCOWYCH I WIĄZAŃ WODOROWYCH

Można wskazać mechanizmy, które sterują powstawaniem wiązań wodorowych oraz zmianom strukturalnym układów, które są połączone takimi oddziaływaniami. Często w opisie tych mechanizmów pomocne są dodatkowe metody i teorie, jak na przykład, QTAİM (ang. *Quantum Theory of Atoms in Molecules* – Kwantowa Teoria „Atomy w Cząsteczkach”) [39] czy też metoda NBO (ang. *Natural Bond Orbital* – Naturalny Orbital Wiązania) [17]. QTAİM wskazuje na fakt, iż oddziałujące pary atomów, jeśli odpowiada to oddziaływaniom stabilizującym, połączone są ścieżkami wiązań. Każdej ścieżce odpowiada tak zwany punkt krytyczny wiązania (ang. *bond critical point*, BCP), charakteryzujący się pewnymi parametrami; krótko metoda QTAİM była opisana wcześniej w artykule przeglądowym *Wiadomości Chemicznych* [6]. Rysunek 16 przedstawia dwa kompleksy: jeden połączony wiązaniem borowcowym, drugi wiązaniem wodorowym. W obydwu przypadkach mamy do czynienia z bardzo silnymi oddziaływaniami, wiązanie borowcowe to prawie 30 kcal/mol, podczas gdy wiązanie wodorowe to prawie 20 kcal/mol (w obu wypadkach wartości bezwzględne).



Rysunek 16. Grafy molekularne GaF_3-NCH i CCl_3H-Cl . Duże koła odpowiadają położeniom atomów, małe zielone koła punktom krytycznym wiązań, linie ciągłe i przerywane ścieżkom wiązań. Wskazano charakterystyki punktów krytycznych i ładunki atomowe (w jednostkach atomowych)

Figure 16. Molecular graphs of GaF_3-NCH i CCl_3H-Cl . Big circles correspond to atoms, small green circles to bond critical points, solid and broken lines to bond paths. Characteristics of bond critical points and atomic charges (both in atomic units) are indicated

Mechanizm powstawania wiązania wodorowego był już wielokrotnie opisywany [3, 40]. W tym przypadku następuje przesunięcie ładunku elektronowego z jednostki pełniącej rolę zasady Lewisa do jednostki kwasu Lewisa; w przypadku prezentowanego tu kompleksu CCl_3H-Cl^- (Rys. 16) z jonu chloru do CCl_3H . Procesowi temu towarzyszy oddziaływanie orbital-orbital typu $n(B) \rightarrow \sigma_{AH}^*$, które na ogół dotyczy wiązania wodorowego $A-H...B$ i jest uważane za cechę charakterystyczną wiązań wodorowych. W przypadku prezentowanego kompleksu połączonego wiązaniem $C-H...Cl$, jest to oddziaływanie $n(Cl) \rightarrow \sigma_{CH}^*$ o energii 25,1 kcal/mol.

Przesunięcie ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu Lewisa, jest cechą charakterystyczną nie tylko wiązań wodorowych, ale i innych oddziaływań poprzez dziurę σ lub dziurę π . Procesowi temu towarzyszy dalej reorganizacja gęstości elektronowej w reagujących jednostkach. Wiązanie $A-H$ ulega polaryzacji, ładunek elektronowy z atomu wodoru ulega przesunięciu na atom A. W przypadku kompleksu CCl_3H-Cl^- , polaryzacji ulega wiązanie donorowe $C-H$, ładunki na atomach wodoru i węgla dla cząsteczki CCl_3H nie uczestniczącej w żadnym oddziaływaniu wynoszą +0,142 au i +0,358 au; w połączonym wiązaniu wodorowym kompleksie ładunki te odpowiednio wynoszą, +0,316 au i +0,273 au (rozpatruje się tu ładunki obliczone metodą QTAIM). Dane te potwierdzają wymienione już mechanizmy reorganizacji ładunku elektronowego, ładunek dodatni na atomie wodoru rośnie, ładunek dodatni na węglu maleje (czyli ładunek ujemny na węglu rośnie). Należy zaznaczyć, iż opisane procesy dotyczące rozkładu ładunku dotyczą większości wiązań wodorowych, jednak znane są wyjątki.

Z podobnymi procesami mamy do czynienia w kompleksie GaF_3-NCH (Rys. 16). Obserwujemy przesunięcie ładunku elektronowego z cząsteczki cyjanowodoru do trifluorku galu, GaF_3 , dodatni ładunek Ga wzrasta w procesie kompleksacji nieznacznie, z +2,228 au do +2,232 au. Ładunek na atomach fluoru maleje z -0,743 au do -0,776 au. Należałoby się również spodziewać oddziaływania orbital-orbital typu $n(N) \rightarrow \sigma_{GaF}$. Jednak w utworzonym kompleksie GaF_3-NCH , metoda

NBO wskazuje na utworzenie wiązania kowalencyjnego Ga-N, ponieważ obserwujemy orbital molekularny σ_{GaN} . Jednak w przypadku słabszych oddziaływań, gdzie atom 13-tej grupy jest centrum kwasu Lewisa obserwujemy oddziaływania orbital-orbital podobne do oddziaływania $n(\text{B}) \rightarrow \sigma_{\text{AH}}^*$ występującego w wiązaniach wodorowych.

Na Rysunku 16 przedstawiono również wybrane parametry punktu krytycznego H...Cl dla wiązania wodorowego C-H...Cl i punktu krytycznego Ga...N dla wiązania borowcowego. Gęstości elektronowe w tych punktach krytycznych wynoszą odpowiednio 0,038 au i 0,071 au, zbliżając się do wartości typowych dla wiązań kowalencyjnych, czyli $\sim 0,1$ au. Ciekawe, iż dla obydwu oddziaływań wartości całkowitej energii gęstości elektronowej, H_{BCP} (Rys. 16) są ujemne, ujemne wartości H_{BCP} wskazują na kowalencyjny charakter oddziaływań, „bardziej ujemna” wartość obserwowana dla wiązania borowcowego wskazuje, iż jest to oddziaływanie o silniej zaznaczonej kowalencyjności, niż ma to miejsce w prezentowanym wiązaniu wodorowym (Rys. 16).

PODSUMOWANIE

Pierwiastki 13-tej grupy, podobnie jak wodór w przypadku wiązania wodorowego, mogą oddziaływać jak centra kwasów Lewisa z układami elektronodonorowymi. Takie oddziaływania można nazwać wiązaniami borowcowymi (angielska nazwa; *triel bonds*). Odwołując się do klasyfikacji można wiązania borowcowe przyporządkować grupie oddziaływań, gdzie rolę centrum kwasu Lewisa pełni tak zwana dziura π (π -hole) charakteryzująca się dodatnią wartością potencjału elektrostatycznego.

Wiązania poprzez centra 13-tej grupy posiadają szereg właściwości podobnych do tych, które występują w wiązaniach wodorowych. Tak jak w przypadku wszystkich oddziaływań typu kwas Lewisa - zasada Lewisa, występuje tu przesunięcie ładunku elektronowego z zasady do kwasu. Dalsze zmiany dotyczące rozkładu gęstości elektronowej prowadzą do wzrostu dodatniego ładunku pierwiastka 13tej grupy i wzrostu ładunku ujemnego atomów związanych z borowcem; podobnie jak utworzenie wiązania wodorowego A-H...B prowadzi do przesunięcia ładunku elektronowego z B do A-H, wzrostu ładunku dodatniego wodoru i wzrostu ładunku ujemnego centra A.

Dla wiązania wodorowego charakterystyczne jest oddziaływanie orbital-orbital typu $n(\text{B}) \rightarrow \sigma_{\text{AH}}^*$. Podobne oddziaływania orbital-orbital występują dla wiązań borowcowych, jednak te ostatnie są bardzo silne i często można je zaklasyfikować jako typowe wiązania chemiczne. Taką sytuację obserwujemy w przypadku kompleksu $\text{GaF}_3\text{-NCH}$, analizowanego w tym przeglądzie. Metoda NBO oraz QTAIM potwierdzają kowalencyjny charakter oddziaływania Ga-N w tym kompleksie.

Centrum boru i inne centra pierwiastków 13-tej grupy mogą oddziaływać z elektronami π oraz elektronami σ , które pełnią rolę zasad Lewisa. Zatem wiązania

wodorowe typu A-H...B, A-H... π oraz A-H... σ , mają swoje odpowiedniki w wiązańach borowcowych.

Centrum pierwiastka 13-tej grupy w licznych związkach chemicznych jest trójwalencyjne, wyróżniając się hypowalencyjnością, czyli niedoborem elektronów walencyjnych. W takich związkach jest ich sześć. Oddziałując silnie z zasadami Lewisa, atom 13-tej grupy może uzupełnić oktet elektronowy. Przykładowo z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku trwałego jonu BF_4^- , bor charakteryzował się hypowalencyjnością w trifluorku boru, BF_3 , natomiast w anionie BF_4^- posiada trwały oktet elektronowy. Okazuje się, że borowiec może silnie oddziaływać z dwoma zasadowymi ligandami, w wyniku czego posiada więcej niż osiem elektronów walencyjnych; zjawisko takie nazywamy hyperwalencyjnością. Liczne przykłady oddziaływań borowców, jako kwasów Lewisa, można znaleźć wśród struktur krystalicznych; podobnie licznie występują centra pierwiastków 13-tej grupy charakteryzujące się hyperwalencyjnością,

PODZIĘKOWANIA

Za wsparcie finansowe od Eusko Jaurlaritza (GIC IT-588-13) i Spanish Office for Scientific Research (CTQ2012-38496-C05-04); techniczne wsparcie ze strony IZO-SGI, SGIker (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ERDF and ESF).

Rysunki wykonano za pomocą programów AIMAll [41] i ChemCraft [42].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3924.
- [2] R. Custelcean, J.E. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12935.
- [3] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [4] Z. Latajka, S. Scheiner, *Chem. Phys.* 1988, **122**, 413.
- [5] S.J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 1824.
- [6] S.J. Grabowski, *Wiad. Chem.*, 2011, **65**, 975.
- [7] P. Politzer, J.S. Murray, *Chem. Phys. Chem.*, 2013, **14**, 2145.
- [8] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* 2007, **13**, 291.
- [9] R.F.W. Bader, M.T. Carrol, J.R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 7968.
- [10] A. Bauzá, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 7340.
- [11] P.A. Kollman, J.F. Liebman, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1142.
- [12] M. Yáñez, P. Sanz, O. Mó, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 2763.
- [13] S.J. Grabowski, *Chem. Phys. Chem.*, 2014, **15**, 2985.
- [14] S.J. Grabowski, *Chem. Phys. Chem.*, 2015, **16**, 1470.
- [15] S.J. Grabowski, *Molecules*, 2015, **20**, 11297.
- [16] S.J. Grabowski, *Struct. Chem.*, 2017, **28**, 1163.
- [17] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor – Acceptor Perspective*, Cambridge University Press 2005.
- [18] H. Hirao, K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5807.

- [19] N. Vinh-Son, S. Swinnen, M.H. Matus, M.T. Nguyen, D.A. Dixon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 6339.
- [20] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 782.
- [21] Z. Latajka, L. Sobczyk, *The Potential Energy Shape for the Proton Motion in Protonated Naphthalene Proton Sponges (DMAN-s) and its Manifestations*, [w:] *Practical Aspects of Computational Chemistry*, J. Leszczynski, M.K. Shukla (Red.), Springer, New York 2009, s. 371.
- [22] E. Grech, Z. Malarski, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J. Phys. Org. Chem.*, 1999, **12**, 313
- [23] A.J. Bieńko, Z.Latajka, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J.Chem. Phys.* 2003, **119**, 4313.
- [24] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, NY, Cornell University Press, Ithaca, New York, 3rd edition, 1960.
“under certain conditions an atom of hydrogen is attracted by rather strong forces to two atoms, instead of only one, so that it may be considered to be acting as a bond between them. This is called the hydrogen bond”
- [25] G. Pimentel, A. McClellan, *The hydrogen bond*, Freeman, San Francisco 1960.
- [26] E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
“The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.”
- [27] S.J. Grabowski, *Hydrogen Bond and Other Lewis Acid–Lewis Base Interactions – Mechanisms of Formation*, [w:] *Practical Aspects of Computational Chemistry IV*, J. Leszczynski, M.K. Shukla (Red.), Springer, New York 2016, s. 245.
- [28] L. Pielak, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands 2007.
- [29] R.J. Gillespie, P.L.A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press, Oxford 2001.
- [30] F.H. Allen, *Acta Cryst.*, 2002, **B58**, 380.
- [31] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, Inc., New York 1999.
- [32] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π Interaction, Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York 1998.
- [33] S.J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem.*, 2013, **26**, 452.
- [34] D.T. Moore, R.E. Miller, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9629.
- [35] E.J. Bieske, S.A. Nizkorodov, F.R. Bennett, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.*, 1996, **102**, 5152.
- [36] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 1806.
- [37] G.E. Douberly, A.M. Ricks, B.W. Ticknor, W.C. McKee, P.v.R. Schleyer, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 1897.
- [38] S. Fau, G. Frenking, *Mol. Phys.*, 1999, **96**, 519.
- [39] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [40] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.
- [41] AIMAll (Version 11.08.23), A. Todd, T.K. Keith, Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011 (aim.tkgristmill.com).
- [42] <https://www.chemcraftprog.com>.

