

STRUKTURALNE KONSEKWENCJE WIĄZANIA WODOROWEGO

STRUSTURAL CONSEQUENCES OF THE H-BONDING

Tadeusz M. Krygowski¹, Halina Szatyłowicz²

¹ *Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: tmktyg@chem.uw.edu.pl*

² *Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: halina@ch.pw.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Metody chemii kwantowej w badaniach wiązania wodorowego
 - 1.1. Wybór metody obliczeniowej
 - 1.2. Badania wiązań wodorowych
2. Modelowe układy – pochodne fenolu i aniliny
 - 2.1. Strukturalne konsekwencje międzycząsteczkowego wiązania wodorowego
 - 2.1.1. Efekty bliskiego i dalekiego zasięgu

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Tadeusz Marek Krygowski (ur. 1937 r. w Poznaniu), emerytowany (od 2008 r.) profesor na Wydziale Chemii UW. Studia chemiczne ukończył na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu (1961 r.), doktorat pod kierunkiem prof. Wiktora Kemuli na Wydziale Chemii UW (1969 r.) i także habilitacja (1973 r., UW) oraz tytuł profesora nadzwyczajnego od 1983 i profesora zwyczajnego od 1991 r.

Profesor Krygowski wielokrotnie był wyróżniany i nagradzany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne – medalami Jana Zawidzkiego (2001 r.) oraz Jędrzeja Śniadeckiego (2008 r.), a także zaszczycony członkostwem honorowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2005 r.). Ponadto otrzymał Nagrodę Premiera RP (2002 r.), Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2008 r.) oraz Nagrodę Wydziału III PAN im. Marii Skłodowskiej Curie (2004 r.). W roku 2010 został uhonorowany Nagrodą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

Był prodziekanem Wydziału Chemii UW (1980–1982), prezesem PTChem (w latach 1994–1997 oraz 2002–2008) był członkiem tytularnym IUPAC i przewodniczącym Komisji Strukturalnej i Mechanicyzycznej Chemii Organicznej IUPAC.

Zainteresowania naukowe: chemia strukturalna układów pi-elektronowych, wiązanie wodorowe, efekty podstawnikowe i rozpuszczalnikowe w chemii organicznej, ostatnio – zastosowania teorii grafów w chemii węglowodorów benzenoidowych.

Dr hab. inż. Halina Szatyłowicz ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej (1980 r.), z którym związała swoją dotychczasową działalność zawodową i naukową. Doktorat obroniła w 1992 r., promotorem był Prof. dr hab. Henryk Buchowski, zaś stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych uzyskała w 2009 r. Obecnie jest adiunktem w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego PW.

Zainteresowania naukowe: zagadnienia związane z fizyczną chemią organiczną, najogólniej można je opisać jako poszukiwanie i próby wyjaśnienia zależności pomiędzy strukturą związku a jego reaktywnością.

ABSTRACT

Hydrogen bonding belongs to the most important chemical interactions in life and geochemical processes as well as in technologies, that is documented in many review articles [1–10], monographs [11–17] and numerous publications. Figure 1 presents how “popular” are studies concerning hydrogen bonds (the term H-bond/bonding/bonded in a title, key-words or in abstract) in the last decade. First information about H-bond formation appeared at the end of XIX and a few other at beginning of XX centuries [19–24]. Most common definition of H-bonding stems from Pauling [27], whereas the newest IUPAC definition was published very recently [26].

Most frequently H-bonding is experimentally described by geometry parameters [28, 32] – results of X-ray and neutron diffraction measurements, but NMR and IR/Raman spectroscopies are also in frequent use. Characteristic of interactions by H-bonding is usually discussed in terms of energies [29–31], with use of various quantum chemical theories [54–57] and applications of various models as AIM [35, 41, 42, 45–48] and NBO [43, 44] which allowed to formulate detailed criteria for H-bond characteristics [35, 48]. H-bonds are classified as strong, mostly covalent in nature [7, 29, 34], partly covalent of medium strength [35] and weak ones, usually non-covalent [7, 29, 34, 35].

Theoretical studies of H-bonding mainly concern equilibrium systems, however simulation of H-bonded complexes with controlled and gradually changing strength of interactions [61–71] are also performed. The latter is main source of data referring to effect of H-bonding on structural properties: changes in the region of interactions, short and long-distance consequences of H-bonding.

Application of the model [61] based on approaching hydrofluoric acid to the basic center of a molecule and fluoride to the acidic one, (Schemes 2 and 3) allows to study changes in molecular structure of *para*-substituted derivatives of phenol and phenolate [62, 64] in function of $d_{B...H}$ or other geometric parameter of H-bond strength (Fig. 2). It is also shown that CO bond lengths in these complexes is monotonically related to H-bond formation energy and deformation energy due to H-bond formation [65]. Alike studies carried out for *para*-substituted derivatives of aniline and its protonated and deprotonated forms [77, 78, 81] give similar picture (Fig. 3). AIM studies of anilines [77, 78] lead to an excellent dependence of logarithm of electron density in the bond critical point and geometric parameter of H-bond strength, $d_{B...H}$ presented in Figure 4. Substituents and H-bond formation affect dramatically geometry of amine group [66] in H-bonded complexes of aniline as shown by changes of pyramidalization of bonds in amine group (Fig. 5).

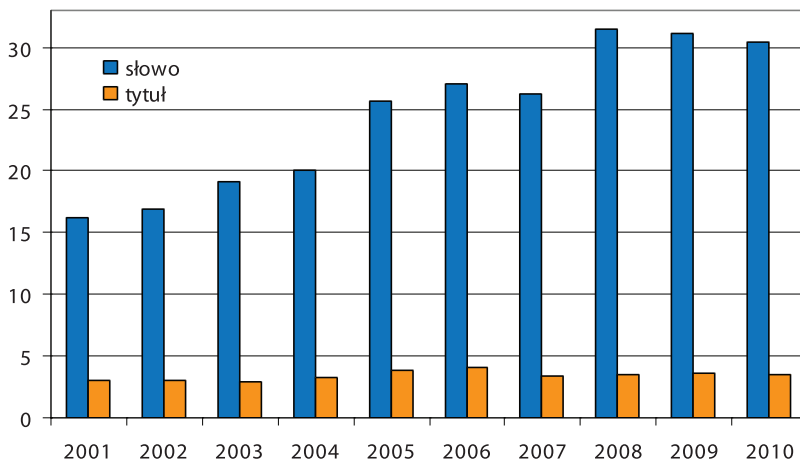
Some short- and long-distance structural consequences of H-bonding are shown by means of changes in ipso angle (for amine group) in the ring and *ipso-ortho* CC bond lengths (Fig. 6). Moreover, the mutual interrelations are in line with the Bent-Walsh rule [84, 86]. Changes of the strength of H-bonds in complexes of *p*-substituted aniline and its protonated and deprotonated derivative are dramatically reflected by aromaticity of the ring⁶⁶ estimated by use of HOMA index [87, 88] (Fig. 7), where strength of H-bonding is approximated by CN bond lengths. Scheme 4 presents application of the SESE [91] (Substituent Effect Stabilization Energy) for description in an energetic scale joint substituent and H-bond formation effects.

Keywords: H-bond, substituted phenols, substituted anilines, aromaticity, AIM, NBO

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, podstawione fenole, podstawione aniliny, aromatyczność, AIM, NBO

WPROWADZENIE

Wiązanie wodorowe należy do najważniejszych oddziaływań chemicznych zarówno w procesach życiowych jak i geochemicznych oraz w technologiach, co dokumentują liczne artykuły przeglądowe [1–10] monografie [11–17] i publikacje. Liczba prac naukowych dotyczących wiązania wodorowego podwoiła się w ostatnim dziesięcioleciu, osiągając ponad 11 tys. już w 2008 r. [18]. Codziennie ukazuje się ponad 30 prac, w których wiązanie wodorowe znajduje się w tytule, abstrakcie lub w słowach kluczowych ([18] Rys. 1).



Rysunek 1. Liczba artykułów dotyczących wiązania wodorowego opublikowanych jednego dnia w ostatnim dziesięcioleciu; słowo – termin wiązanie wodorowe występuje w tytule, abstrakcie lub słowach kluczowych, tytuł – termin wiązanie wodorowe występuje tylko w tytule pracy.

Figure 1. Number of papers concerning H-bonding published daily in the last decade; yellow column means articles with H-bond only in the title, blue ones when the term is in the title, abstract or key words.

Zjawisko tworzenia wiązania wodorowego zostało zauważone już w 1891 r. przez Nernsta (ang. *dimeric association of molecules with hydroxyl group*) [19]. Od tego odkrycia do wprowadzenia obowiązującego współcześnie terminu „wiązanie wodorowe” minęło prawie 30 lat. Werner, opisując w 1902 r. substancje zdolne do tworzenia wiązań wodorowych użył wyrażenia „Nebervalenzen”, co w swobodnym tłumaczeniu oznacza „dodatkową (uboczną) walencyjność” [20]. W 1912 r., Moore i Winmill badając asocjacje z udziałem wiązania wodorowego użyli określenia „*weak union*” [21]. Termin „wiązanie wodorowe” pojawił się po raz pierwszy w publikacji Latimera i Rodebusha [22] (*hydrogen nucleus held between 2 octets constitutes a weak „bond”*), prawie równocześnie z określeniem „mostek wodorowy” (*hydrogen bridge: „a hydrogen kernel held between two atoms*), wprowadzonym przez Hugginsa [23]. Autorem pierwszej pracy przeglądowej na temat wiązania wodorowego jest Huggins [24], zaś pierwszą monografię opracowali Pimentel i McClellan [11].

Różnorodność oddziaływań związanych z wiązaniem wodorowym [25] wymaga sformułowania najogólniejszej jego definicji, obejmującej wszystkie przypadki, gdyż w literaturze znaleźć można ich kilkadziesiąt. W 2004 r. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) powołała grupę roboczą, której zadaniem było sformułowanie takiej definicji oraz zaproponowanie zaleceń, do jakich przypadków należy ograniczyć stosowanie terminu „wiązanie wodorowe”. Zgodnie z zaleceniem Unii „*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 is evidence of bond formation*” [26].

Dużą popularnością cieszy się stare określenie zaproponowane przez Linusa Paulinga [27]: „*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 hydrogen bond*”.

Oddaje ono istotę oddziaływań, które określane są mianem wiązania wodorowego. Zasadniczo rozróżnia się dwa typy wiązań wodorowych:

- (i) wiązania międzycząsteczkowe, oraz
- (ii) wiązania wewnątrzcząsteczkowe.

Schematycznie można je przedstawić jak na Schemacie 1:



- Schemat 1. Ogólny schemat wiązania wodorowego; R^1 i R^2 to fragmenty cząsteczek lub jonów, których częścią jest protono-donorowa grupa A-H oraz protonoakceptorowa grupa B.
- Scheme 1. General scheme of the hydrogen bond, R^1 and R^2 denote part of the molecule or ion that contain proton-donor and proton acceptor group, respectively.

W przypadku wiązań międzycząsteczkowych R^1A-H oraz BR^2 są niezależnymi indywiduami chemicznymi, natomiast wiązania wewnątrzcząsteczkowe mają miejsce wówczas gdy R^1 i R^2 są ze sobą połączone wiązaniami kowalencyjnymi. W obu przypadkach podstawową charakterystykę stanowią (i) struktura geometryczna układu $AH\dots B$ oraz (ii) energia oddziaływań. W dużym stopniu te dwie charakterystyki są ze sobą skorelowane.

Głównym źródłem eksperymentalnej struktury geometrycznej wiązań wodorowych są pomiary dyfraktometryczne, najczęściej promieni X, rzadziej neutronów w kryształach lub elektronów w fazie gazowej. Zaletą pomiarów rentgenowskich jest ich łatwa dostępność, jednak poważną wadą jest niemożność dokładnego wyznaczenia położenia protonu w wiązaniu. Wynika to z faktu, że dyfrakcja promieni X dokonuje się na elektronach atomów, a wodór w wiązaniu wodorowym jest bardzo ubogi w elektrony. W niektórych przypadkach określenie położenia z danych rentgenowskich jest jednak możliwe na podstawie odległości $A\dots B$, choć trudno ocenić dokładność tego empirycznego podejścia [28]. W krystalicznych ciałach stałych udokumentowano istnienie całej gamy oddziaływań – od bardzo mocnych do słabych wiązań wodorowych, czy też oddziaływań dyspersyjnych [29–31]. Nieocenio-

nym źródłem informacji są wyniki badań krystalograficznych zebrane w *Cambridge Structural Database* [32] (CSD).

Zasadniczo dwa parametry geometryczne służą do opisu wiązania wodorowego: są to odległość między ciężkimi atomami wiązania wodorowego $A...B$, $d_{A...B}$, oraz odległość między protonem i jego akceptorem, $d_{H...A}$. Obie wielkości są traktowane także jako jakościowe miary „siły” wiązania wodorowego. Czasem wykorzystuje się dodatkowo długość wiązania A–H oraz wiązania jakim B łączy się z R^2 (Schemat 1), (najczęściej C=O, N=O, C=N, *etc.*), które również zależą od energii oddziaływań. Parametry te są dosyć często wzajemnie skorelowane [9, 33]. Co więcej, popularne charakterystyki wiązania wodorowego oparte na innych właściwościach fizykochemicznych tego fragmentu układu, takie jak pasma absorpcji w widmach IR lub Ramana, przesunięcia chemiczne w widmach NMR dosyć często dobrze korelują z obu parametrami geometrycznymi [11, 12].

Jak już wspomniano, wiązania wodorowe mogą znacznie różnić się energią. Powodem jest fakt, że termin „wiązanie wodorowe” obejmuje grupę oddziaływań, których natura może być bardzo różna. Stosując energię jako kryterium klasyfikacji wyróżnić możemy następujące rodzaje wiązań wodorowych:

- (i) bardzo silne i silne o naturze, w dużym stopniu, wiązań kowalencyjnych i o energii zbliżonej do dolnej granicy energii wiązań kowalencyjnych [7, 29, 34];
- (ii) pośrednie, częściowo kowalencyjne [35];
- (iii) słabe, niekowalencyjne, o energii nieco tylko przewyższającej energię typowych oddziaływań van der Waalsa [7, 29, 34, 35].

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje nie tylko „zaburzenie” obejmujące „miejsce” oddziaływań, czyli uczestniczące atomy donora i akceptora protonu, ale również rozprzestrzenia się na dalsze obszary cząsteczki (cząsteczek). Upraszczając, można wyróżnić tzw. efekty bliskiego i dalekiego zasięgu. Większość prac poświęconych układom z wiązaniem wodorowym dotyczy tego właśnie wiązania oraz najbliższego jego otoczenia, a także relacji między różnymi parametrami je opisującymi [10]. Wiele prac poświęconych jest wpływowi wiązania wodorowego na właściwości chemiczne, fizykochemiczne i biochemiczne takich układów [13, 16, 36–40]. Stosunkowo niezbyt dużo prac poświęconych jest systematycznym badaniom daleko zasięgowych konsekwencji wiązań wodorowych, chociaż wiadomo, że oddziaływania te odgrywają zasadniczą rolę w procesach życiowych. Oczywiście, przesłedzenie tego typu efektów wymaga doboru odpowiedniego obiektu badań – powinien to być kompleks z jednym międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, w którym role donora i akceptora protonu są wyraźnie rozdzielone. Dodatkowo, jedna z cząsteczek tworzących kompleks powinna być odpowiednio duża i posiadać grupy funkcyjne pozwalające na rejestrację zmian wynikających z utworzenia wiązania wodorowego.

1. METODY CHEMII KWANTOWEJ W BADANIACH WIĄZANIA WODOROWEGO

W badaniach wiązania wodorowego coraz częściej sięga się do obliczeń metodami kwantowo-chemicznymi [7, 15]. Metody te oprócz możliwości wyznaczenia struktury geometrycznej i określenia energii wiązania umożliwiają także otrzymanie innych informacji charakteryzujących wiązania i oddziaływania. W połączeniu z coraz precyzyjniejszymi pomiarami eksperymentalnymi stanowią one nieocenione źródło informacji nie tylko dotyczących wpływu wiązania wodorowego na strukturę utworzonego kompleksu i zmian w rozkładzie gęstości elektronowej, ale również pozwalają na wyodrębnienie efektów związanych z „otoczeniem” badanego kompleksu, np. efekt rozpuszczalnikowy. Wzrost znaczenia metod obliczeniowych wynika także z ogromnego postępu w technikach i możliwościach obliczeniowych w połączeniu z powstaniem i rozwojem nowych teorii łączących mechanikę kwantową z chemią klasyczną, takich jak atom w cząsteczce (ang. *Atoms in Molecules*, AIM) [41, 42] czy też koncepcja naturalnych orbitali wiązań [43] (ang. *Natural Bond Orbital*, NBO) [44]. Teoria AIM jest przykładem połączenia doświadczenia tradycyjnego i *in computro* [45–47] umożliwiając otrzymanie właściwości charakteryzujących wiązania, takich jak na przykład: gęstości ładunku, jej laplasjanu, gęstości energii wyznaczane w punkcie krytycznym wiązań. Parametry te są kluczowe w opisie wiązań wodorowych (kryteria Kocha–Popeliera) [35, 48] Obie koncepcje (AIM i NBO) umożliwiają również oszacowanie gęstości ładunku na poszczególnych atomach, zaś NBO – obsadzenia elektronami poszczególnych orbitali oraz ocenę udziału struktur kanonicznych w opisie właściwości całej cząsteczki lub jej fragmentów.

1.1. WYBÓR METODY OBLICZENIOWEJ

Ze względu na dużą zmienność mocy i charakteru oddziaływań realizowanych przez wiązania wodorowe [29, 35] istotny jest wybór odpowiedniego poziomu obliczeń [49, 50], czyli metody i bazy orbitali atomowych [51, 52] (nazywanej skrótowo bazą funkcyjną). Stosowana metoda powinna uwzględniać korelację elektronową, zaś baza funkcyjna powinna zawierać funkcje polaryzacyjne i rozmyte (dyfuzyjne). W przypadku doświadczeń porównawczych (np. badania wpływu podstawnika w anilinie na kształt grupy aminowej) konieczne jest zastosowanie tego samego poziomu obliczeń do wszystkich badanych obiektów. Przy doborze metody istotnym argumentem jest także wielkość badanego kompleksu – kilka, kilkanaście czy też kilkadziesiąt atomów ciężkich (czyli nie licząc atomów wodoru), co związane jest z kosztem wykonywanych obliczeń.

Największą popularnością we współcześnie prowadzonych obliczeniach kwantowo-mechanicznych cieszą się MP2 – metoda rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera–Plesseta [53, 54] (ang. *second-order Møller–Plesset perturbation method*) oraz B3LYP – trójparametrowy funkcjonał hybrydowy zaproponowany przez Becke

[55] z członem korelacyjnym Lee-Yang-Parra [56] (ang. *Becke-style 3-parameter density functional method using the Lee-Yang-Parr correlation functional*). Wynika to z faktu, że można je z sukcesem zastosować do rozwiązywania problemów o bardzo różnorodnym charakterze. MP2 uwzględnia korelację elektronową poprzez obliczenie poprawek do energii do rzędu drugiego włącznie. B3LYP należy do grupy metod opartych na teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory, DFT*). W tym przypadku korelacja elektronowa uwzględniona jest poprzez zastosowanie funkcjonału korelacyjno-wymiennego, którego postać nie jest znana *a priori*. Wykorzystywane są różne przybliżenia [51], które uzyskano dobierając potencjały tak aby otrzymane wyniki były jak najbardziej zgodne z doświadczeniem (w tym sensie metody DFT są metodami półempirycznymi), a najczęściej stosowanym jest właśnie funkcjonal B3LYP. Nie ustają prace nad znalezieniem lepszych postaci funkcjonałów (np. M05, M06) [57], ponieważ dotychczas stosowane zawodzą w przypadku słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, a w szczególności oddziaływań dyspersyjnych [58, 59]. Zaletą metod DFT jest możliwość badania układów kilkusetatomowych, czyli np. biocząsteczek lub biomakrocząsteczek.

1.2. BADANIA WIĄZAŃ WODOROWYCH

Obiektami badań teoretycznych najczęściej są układy równowagowe, dla których uzyskane wyniki obliczeń można porównać z danymi doświadczalnymi (struktura krystaliczna, widma NMR, oscylacyjne, *etc.*) [15]. Ważną grupę stanowią badania symulacyjne, zarówno dotyczące układów równowagowych jak i nierównowagowych. W tym pierwszym przypadku mogą to być np. badania efektu kooperacji, w którym śledzi się odpowiedź układu na utworzenie dodatkowego wiązania wodorowego pomiędzy istniejącym już kompleksem a nową cząsteczką [60]. Przykładem badań nierównowagowych może być określenie wpływu zmiany mocy wiązania wodorowego, symulowanej zmianą jego długości, na geometrię kompleksu. Obliczenia takie, prowadzące do optymalizacji geometrii układu, można przeprowadzić trzema metodami, stosując: (i) ustalone odległości atomów donora i akceptora protonu uczestniczących w wiązaniu wodorowym [61–67]; (ii) ustalone odległości pomiędzy protonem i akceptorem protonu [68–70]; (iii) symulację zmiany położenia protonu przy ustalonej odległości pomiędzy atomami donora i akceptora protonu [71]. W każdym z powyżej wymienionych przypadków możliwe jest obliczenie energii oddziaływań oraz określenie ich natury (elektrostatyczne, kowalencyjne) [35].

Energię międzycząsteczkowego wiązania wodorowego, ΔE , w układzie A-H...B, niezależnie od stosowanej metody obliczeniowej, można wyrazić jako różnicę energii produktu i substratów reakcji, w której A-H jest donorem a B akceptorem protonu:



Uwzględniając błąd superpozycji bazy [72] (BSSE) otrzymujemy:

$$\Delta E = E_{\text{AH}\dots\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{B}}) + \text{BSSE} \quad (2)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \text{BSSE} = & E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) + \\ & + E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie: $E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}})$ oznacza energię cząsteczki AH, E_{AH} , obliczoną dla jej struktury geometrycznej takiej jak w kompleksie, $\text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}$ i w bazie kompleksu, $\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}$. Pozostałe oznaczenia należy rozumieć analogicznie.

Jeżeli układ z wiązaniem wodorowym jest stabilny, otrzymana wartość energii wiązania jest ujemna. Bardzo często w literaturze podawana jest jej wartość bezwzględna, co fizycznie odpowiada efektowi energetycznemu reakcji przeciwnej, czyli dysocjacji kompleksu (produktu reakcji (1)).

Utworzenie połączenia AH...B można podzielić na dwa umowne procesy: (i) deformację i (ii) oddziaływanie. Deformacja to zmiana struktury geometrycznej AH i B spowodowana ich uczestnictwem w kompleksie, czyli przejście od ich struktury molekularnej przy braku oddziaływań (AH i B są nieskończenie daleko od siebie) do struktury jaką przyjmują w kompleksie. Energia deformacji, ΔE_{def} jest równa:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{def}} = & E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{A}}(\text{baza}_{\text{AH}}; \text{opt}_{\text{AH}}) + E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{A}\dots\text{B}}) - \\ & - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{B}}; \text{opt}_{\text{B}}) \end{aligned} \quad (4)$$

Jej wartość jest zawsze dodatnia, ponieważ zmiana struktury geometrycznej, w odniesieniu do struktury optymalnej – czyli o energii najniższej – jest zawsze wymuszona. W literaturze można spotkać inny termin energii deformacji – energia przygotowania do oddziaływań [73].

Drugi proces, zgodnie z metodą supramolekularną [51], jest „czystym” oddziaływaniem. Zysk energetyczny spowodowany jest zmianą rozkładu gęstości elektronicznej produktu i substratów reakcji (1), przy czym te ostatnie mają już strukturę geometryczną taką jak w kompleksie, $\text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}$. Energię oddziaływania (interakcji), ΔE_{int} , przedstawia poniższe wyrażenie:

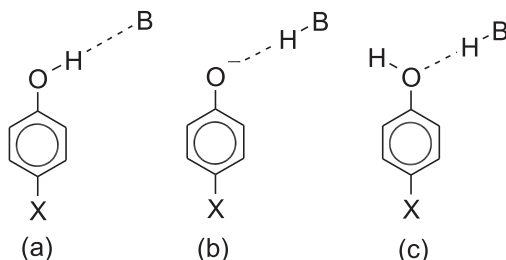
$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{AH}\dots\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{AH}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) - E_{\text{B}}(\text{baza}_{\text{AH}\dots\text{B}}; \text{opt}_{\text{AH}\dots\text{B}}) \quad (5)$$

Suma energii obu procesów jest równoważna równaniu (2) i jest dostępna bezpośrednio z wyników doświadczeń. Nie można jednak doświadczalnie wyznaczyć jej poszczególnych składowych. Energia wiązania wodorowego i energia oddzia-

ływania często są używane w literaturze jako synonimy, a nie zawsze treść pracy umożliwia stwierdzenie dokładnego sensu użytego określenia.

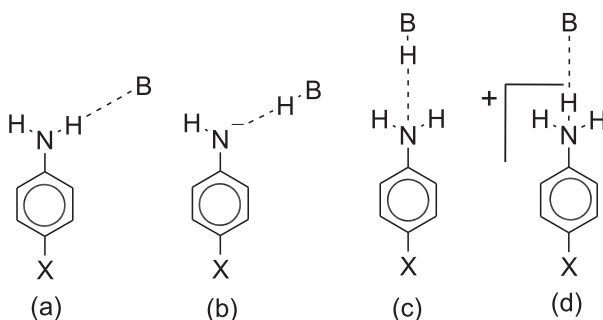
2. MODELOWE UKŁADY – POCHODNE FENOLU I ANILINY

Wśród najczęściej spotykanych wiązań wodorowych wyróżnić należy przypadki, w których grupy z atomami tlenu lub azotu są donorami lub akceptorami protonu. Dotyczy to pochodnych hydroksybenzenu (fenolu) i aminobenzenu (aniliny), które są bardzo dogodnymi układami modelowymi do badania skutków powstawania wiązań wodorowych. We wszystkich tych przypadkach można łatwo porównać wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązanie wodorowe) i wewnątrzcząsteczkowych (wpływ podstawnika) na strukturę cząsteczki. Możliwe rodzaje asocjatów z jednym wiązaniem wodorowym w *para* podstawionych pochodnych fenolu i aniliny przedstawiają Schematy 2–3. Poza asocjatem, w którym atom tlenu grupy hydroksylowej fenolu jest akceptorem protonu (Schemat 2c), dla wszystkich pozostałych przeprowadzono systematyczne badania strukturalnych konsekwencji wiązania wodorowego. Wykorzystując szeroki zakres podstawników, od silnie elektronodonorowych po silnie elektronoakceptorowe, dokonano zarówno obliczeń równowagowych (czyli pełna optymalizacja struktury geometrycznej układu) jak i modelowania oddziaływań o wzrastającej sile wiązania wodorowego symulowanej poprzez przybliżanie centrów kwasowych (HB) lub zasadowych (B) do atomów tlenu (Schemat 2a,b) lub azotu tlenu (Schemat 3). W pierwszym przypadku jako donory (HB) i akceptory (B) protonów wybrano HF i F⁻, HCN i CN⁻ oraz cząsteczkę H₂O, która ma charakter amfoteryczny, w tym sensie, że może być zarówno donorem i akceptorem protonu. W przypadku modelowania oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego [61–67] wzrastającą moc kwasu symulowano przybliżaniem fluorowodoru, natomiast zasady – przybliżaniem F⁻. Symulację wykonano przy założeniu liniowości wiązania wodorowego. Odległość pomiędzy atomami fluoru i tlenu (lub azotu) zmniejszano od 4 Å do jej wartości w kompleksie optymalnym lub momentu zamiany ról donora i akceptora protonu (przeskok protonu), z krokiem 0,2 Å. Przy lokalizacji przeskoku protonu krok ten odpowiednio zmniejszano. Na przykład, w modelowaniu oddziaływań o zmiennej mocy w asocjatach *p*-X-PhOH...F⁻, przy pewnej zadanej odległości pomiędzy atomami tlenu i fluoru, powstaje układ *p*-X-PhO⁻...HF. Wartość odległości, przy której następuje taka zamiana, zależy od podstawnika X [64]. O typie kompleksu optymalnego (równowagowego) decyduje różnica kwasowości, w tym przypadku fenolu i HF, w fazie gazowej.



Schemat 2. Połączenia poprzez wiązanie wodorowe pochodnych fenolu (B oznacza grupę donorową lub akceptorową protonu w zależności od rodzaju asocjatu).

Scheme 2. Interactions of phenol derivatives *via* H-bonding; B denotes proton donating or accepting groups, dependent on kind of the associate.

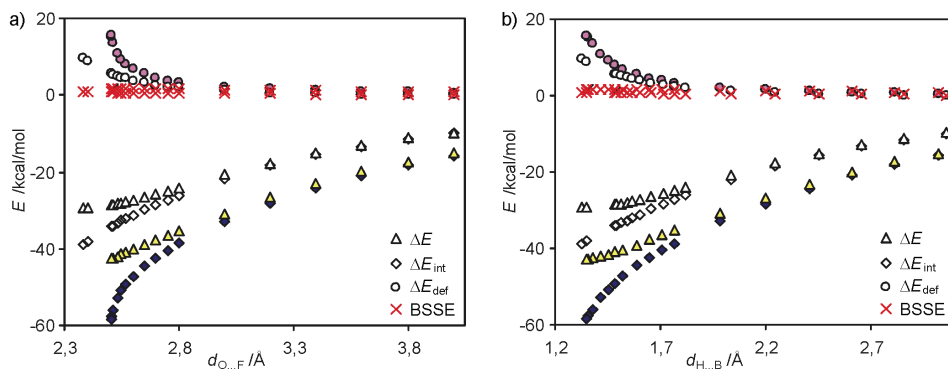


Schemat 3. Połączenia poprzez wiązanie wodorowe pochodnych aniliny (B oznacza grupę donorową lub akceptorową protonu w zależności od rodzaju asocjatu).

Scheme 3. Interactions of aniline derivatives *via* H-bonding; B denotes proton donating or proton accepting groups, dependent on kind of the associate.

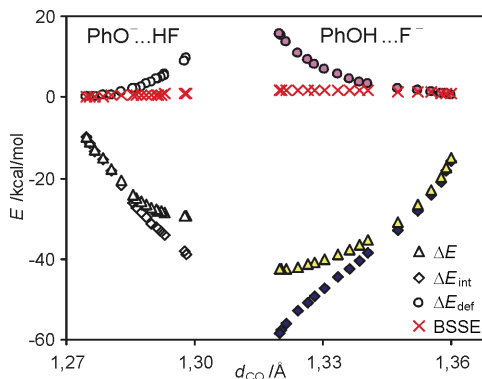
Jak już wspomniano, miarą mocy wiązania wodorowego może być jego długość. Relacje między długością wiązania wodorowego i energią wiązania (Równanie 2), energią oddziaływania (Równanie 5), energią deformacji (Równanie 4) oraz BSSE (Równanie 3) dla kompleksów $\text{PhOH}\dots\text{F}^-$ i $\text{PhO}^-\dots\text{HF}$ przedstawiono na Rysunku 2. Charakter zmienności energii wiązania wodorowego w funkcji jego długości (Rys. 2b) jest podobny do uzyskanego z wyników dyfrakcji rentgenowskiej dla 83 kompleksów z wiązaniem wodorowym [74] ($\text{X}\text{-H}\dots\text{O}$, $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}$) oraz wyników obliczeń przeprowadzonych dla różnorodnych układów z wiązaniem wodorowym [8, 62-67]. Jak wynika z Rysunku 2, w przypadku odległości atomów tlenu i fluoru równych i większych od 3 \AA ($3 \leq d_{\text{O}\dots\text{F}} \leq 4 \text{ \AA}$) wartości energii wiązania wodorowego, ΔE , i energii oddziaływania, ΔE_{int} , są prawie identyczne. Oznacza to, że energia deformacji, ΔE_{def} , jest bliska zero i, co więcej, porównywalna z wartością błędu superpozycji bazy (BSSE). Energia deformacji, ΔE_{def} , rośnie i energia oddziaływania, ΔE_{int} , maleje gdy wiązanie wodorowe jest coraz krótsze ($d_{\text{O}\dots\text{F}} < 3 \text{ \AA}$), zaś ich suma, czyli energia wiązania wodorowego, osiąga minimum dla kompleksu równowagowego $\text{PhO}^-\dots\text{HF}$ (Rys. 2). Do takich samych wniosków prowadzi analiza odnośnych

zależności dla układu $\text{PhNH}_2 \dots \text{F}^-$ [8]. Wyniki podziału energii wiązania na energię oddziaływania i energię deformacji są podobne do otrzymanych przy zastosowaniu metody lokalizacji rozkładu ładunku [75, 76] (ang. *localized charge distribution*, LCD) w analizie oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego w układach $\text{HOH} \dots \text{OH}_2$ i $\text{HOH} \dots \text{OH}^-$.



Rysunek 2. Zależność energii wiązania [65] (trójkąty); energii oddziaływania (romby); energii deformacji (koła) oraz wartości BSSE (krzyżyki), od długości wiązania wodorowego wyrażonej jako (a) odległość atomów ciężkich wiązania wodorowego, $d_{\text{O} \dots \text{P}}$ oraz (b) odległość protonu i akceptora protonu, $d_{\text{H} \dots \text{B}}$, dla asocjatów $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (kolorowe wypełnienie oznaczeń) i $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$.

Figure 2. Relation between the H-bonding energy [65] (triangles); interaction energy (diamonds); deformation energy (circles); values of BSSE (crosses) and H-bond length expressed as (a) distance between the heavy atoms, $d_{\text{O} \dots \text{F}}$, and (b) distance between proton and accepting atom, $d_{\text{H} \dots \text{B}}$, for $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (colored filling) and $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$ systems.

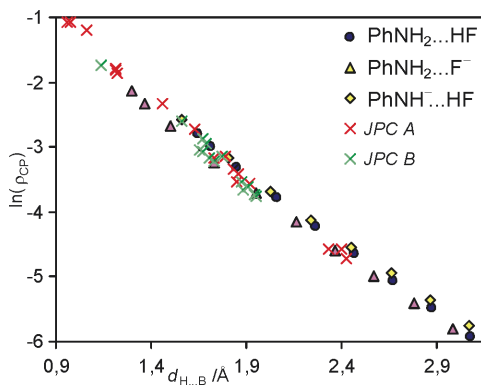


Rysunek 3. Zależność energii wiązania (trójkąty), oddziaływania (romby), deformacji (koła) oraz wartości BSSE (krzyżyki) od długości wiązania C-O, d_{CO} , dla asocjatów $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (kolorowe wypełnienie oznaczeń) i $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$) [65].

Figure 3. Dependence of H-bonding energy (triangles), interaction energy (diamonds), deformation energy (circles) and BSSE (crosses) on the CO bond length, d_{CO} , for $\text{PhOH} \dots \text{F}^-$ (colored filling) and $\text{PhO}^- \dots \text{HF}$ systems [65].

Rysunek 3 przedstawia wpływ siły wiązania wodorowego (energii wiązania, oddziaływania i deformacji) na długość wiązania C–O w symulowanych układach fenolu z F⁻ i fenolanu z fluorowodorem. Analogiczne zmienności występują w podobnych kompleksach aniliny [8]. Z zależności tych wynika, że długość wiązania C–Y (Y = O, N) może być przyjęta za miarę mocy oddziaływań. Zmiany długości wiązania C–Y wynikające ze zmiany mocy oddziaływań zależą od roli atomu Y w wiązaniu wodorowym: czy atom Y jest (i) donorem, czy też (ii) akceptorem protonu. W pierwszym przypadku (C–Y–H...F) wzrost mocy oddziaływań powoduje skracanie wiązania C–Y. Przeciwny efekt wiązania wodorowego, tzn. wydłużenie tego wiązania ma miejsce w drugim przypadku (C–Y...HF).

Do analizy symulowanych oddziaływań o zmiennej mocy w kompleksach [77]: PhNH₂...HF, PhNH₂...F⁻ i PhNH⁻...HF zastosowano teorię AIM. Wyniki analizy potwierdziły występowanie wiązań wodorowych w sensie kryteriów zaproponowanych przez Popelier [42]. W całym badanym zakresie długości wiązań wodorowych występują punkty krytyczne (oznaczane w dalszym tekście jako CP – ang. *critical point*) wiązania (pierwsze kryterium Popelier), w których jest odpowiednia wartość gęstości elektronowej, ρ_{CP} (drugie kryterium Popelier). Trzecie kryterium Popelier (dotyczy wartości laplasjanu, $\nabla^2\rho_{CP}$) spełniają asocjaty o odległościach pomiędzy atomami azotu i fluoru równych lub krótszych od 3,4 Å ($d_{O...F} \leq 3,4$ Å, co odpowiada $d_{H...B} < 2,5$ Å). Wartości laplasjanu są dodatnie w całym zakresie badanych oddziaływań, natomiast w przypadku wiązań wodorowych, $d_{H...B}$, krótszych niż ok. 1,8 Å wartości gęstości całkowitej energii elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, H_{CP} , są ujemne, co wskazuje na częściowo kowalencyjny ich charakter [35]. Dodatkowo, porównanie uzyskanych zależności gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, ρ_{CP} od długości wiązania wodorowego, z wynikami analizy kompleksów optymalnych [35] i rezultatami badań doświadczalnych [78] (Rys. 4) potwierdza zasadność zarówno wyboru zakresu zmienności modelowanych oddziaływań, jak i zastosowanej metody ich symulacji. Do tego samego wniosku skłaniają zmienności Laplasjanu oraz gęstości (całkowitej, H_{CP} , potencjalnej, V_{CP} , i kinetycznej, G_{CP}) energii elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego w funkcji długości tego wiązania, $d_{H...B}$.



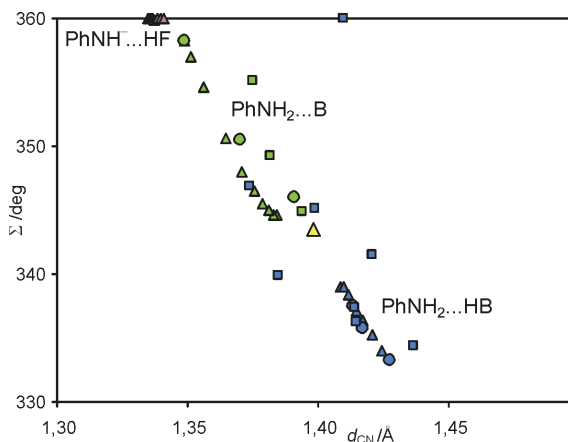
Rysunek 4. Zależność logarytmu naturalnego gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania wodorowego, $\ln(\rho_{cp})$, w funkcji jego długości, $d_{H...B}$, dla asocjatów o zmiennej mocy oddziaływań [77] $\text{PhNH}_2...F^-$, $\text{PhNH}^-...HF$ i $\text{PhNH}_2...HF$, kompleksów optymalnych – dane literaturowe (JPC B) [35] i dla danych doświadczalnych (JPC A) [78].

Figure 4. Dependence of natural logarithm of electron density in the bond critical point of the H-bond, $\ln(\rho_{cp})$, on its length, $d_{H...B}$, for systems with varying strength of interaction [77] $\text{PhNH}_2...F^-$, $\text{PhNH}^-...HF$ and $\text{PhNH}_2...HF$, equilibrium complexes – results taken from literature (JPC A) [35] and experimental data (JPC B) [78].

Metodę rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. *Symmetry Adapted Perturbation Theory*, SAPT) [79] zastosowano do określenia udziałów fizycznych oddziaływań w równowagowych i symulowanych układach [77], $\text{PhNH}_2...HF$, $\text{PhNH}_2...F^-$ i $\text{PhNH}^-...HF$. Wiązania wodorowe w jonowych formach badanych kompleksów ($\text{PhNH}_2...F^-$ i $\text{PhNH}^-...HF$) (tzw. *charge-assisted hydrogen bonds*) [80, 81] są znacząco silniejsze niż w kompleksach obojętnych – $\text{PhNH}_2...HF$. Obliczona wartość energii oddziaływań jest prawie identyczna z wyznaczoną z równania (5). Jej głównymi składnikami są: (i) energia elektrostatyczna, E_{elst}^{10} , (ii) energia indukcyjna, $E_{ind-resp}^{20}$, (iii) energia oddziaływań wymiennych (odpychanie walencyjne), E_{exch}^{10} , (iv) energia wymiennie-indukcyjna, $E_{exch-ind,r}^{20}$. Dwa pierwsze wkłady mają wartości ujemne, czyli są to oddziaływania przyciągające (elektrostatyczne i indukcyjne), zaś pozostałe z wymienionych są odpychające. W przeciwieństwie do oddziaływań elektrostatycznych i indukcyjnych te ostatnie w małym stopniu zależą od sumarycznego ładunku kompleksu. Oddziaływania elektrostatyczne ukazują szczególną siłę wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem jednego ze składników asocjatu. Wartości bezwzględne energii elektrostatycznej kompleksów jonowych są znacząco większe niż układów obojętnych w całym symulowanym zakresie długości wiązań wodorowych. Różnica w oddziaływaniach indukcyjnych uwiadcza się tylko w przypadku dłuższych wiązań wodorowych.

2.1. STRUKTURALNE KONSEKWENCJE MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO WIĄZANIA WODOROWEGO

Omówione powyżej zależności upoważniają do analizy wpływu zmiany siły międzycząsteczkowego wiązania wodorowego na strukturę geometryczną bliższych i bardziej odległych od centrum reakcji części cząsteczki uczestniczącej w oddziaływaniach, czyli sprawdzenia jak daleko sięgają skutki wiązania wodorowego. Wyniki obliczeń układów symulowanych i równowagowych porównano z dostępnymi wynikami badań krystalograficznych, CSD [32], kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu [61–65, 82] i aniliny [66, 67, 83].



Rysunek 5. Zależność piramidalizacji grupy aminowej, Σ , w funkcji długości wiązania C-N, d_{CN} , w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3a–c, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 lub $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – sumę kątów wyznaczoną z pomiarów rentgenostrukturalnych. Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkąta oznacza izolowaną (nie oddziaływującą) anilinę.

Figure 5. Dependence of the pyramidalization of amine group, Σ , on CN bond length, d_{CN} , in H-bond complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Schemes 3a,b,c, $X = \text{H}$). Circles denote optimal complexes [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 or $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles stand for modeled system with varying strength of H-bonding ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares are for sum of angles taken from X-ray diffraction measurements. Color indicates type of complexes, whereas yellow is for an isolated (not interacting) aniline.

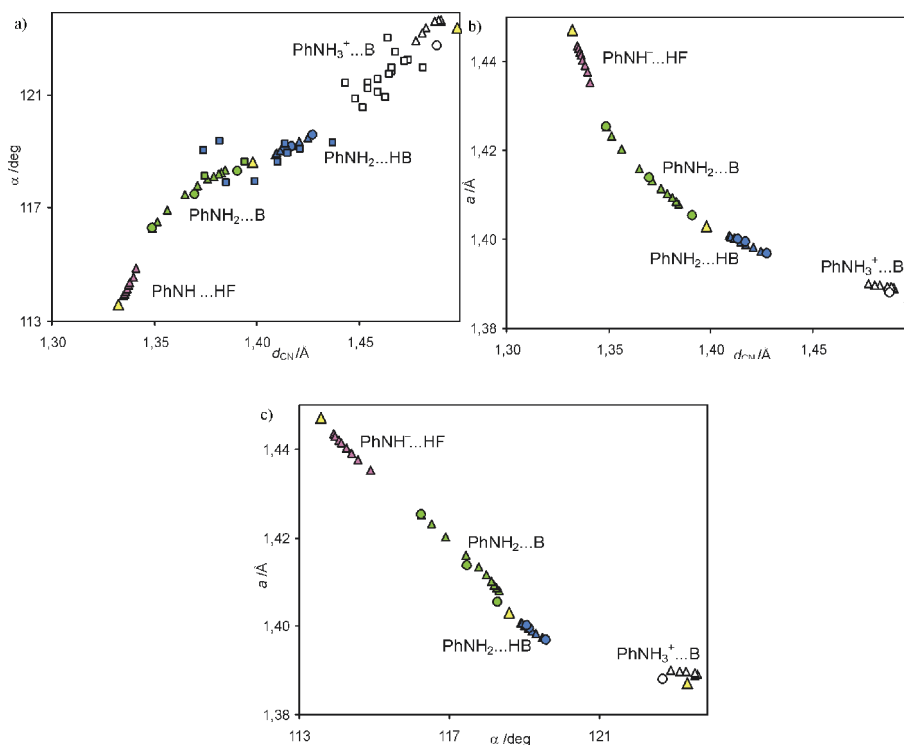
Kształt, czyli piramidalizację grupy aminowej można mierzyć na przykład jako sumę, Σ , trzech kątów pomiędzy wiązaniami na atomie azotu. Σ równe 360° oznacza strukturę płaską. W przypadku podstawionych pochodnych aniliny (Schemat 3) kształt grupy aminowej zależy zarówno od oddziaływań międzycząsteczkowych – wiązanie wodorowe, jak i wewnątrzcząsteczkowych (zmiana podstawnika w pozycji *para* w pochodnych aniliny). Jednak te pierwsze powodują większą zmianę piramidalizacji grupy uczestniczącej w wiązaniu wodorowym niż podstawnik w pozycji *para* [66]. W obliczeniach uwzględniono trzy rodzaje oddziaływań: $-\text{NH}^+\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_2\dots\text{B}$, $-\text{NH}_2\dots\text{HB}$ (Schemat 3a–c); $B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 ; $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH .

Wszystkie typy oddziaływań występują w fazie gazowej, natomiast w fazie stałej (CSD) tylko dwa ostatnie.

Największy wpływ na zmianę kształtu grupy aminowej mają oddziaływania typu $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$ (Rys. 5). Wzrost mocy wiązania wodorowego powoduje wypłaszczenie grupy $-\text{NH}_2$ w przypadku oddziaływań typu $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$, zaś zwiększa piramidalizację jeżeli azot jest akceptorem protonu ($-\text{NH}_2 \dots \text{HB}$) [66].

2.1.1. EFEKTY BLISKIEGO I DALEKIEGO ZASIĘGU

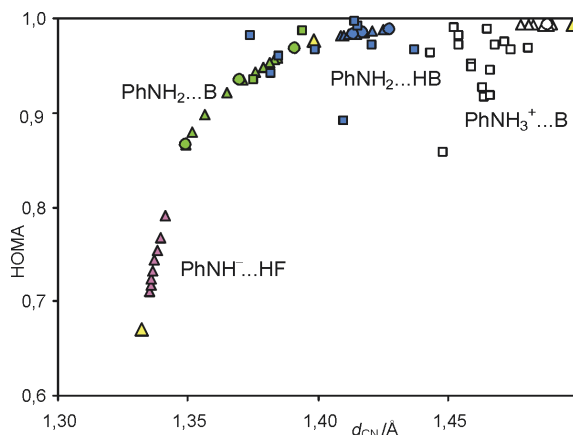
Powyższe rozważania dotyczą bezpośrednio wiązania wodorowego, czyli „centrum reakcji”. Rozległość zmian wywołanych międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym jest znacznie większa, co uwidaczniają efekty bliskiego i dalekiego zasięgu, zaś uogólniając można to określić „efektem transmisji”. Wzrost mocy oddziaływań powoduje zmiany gęstości elektronowej na atomach donora i akceptora protonu. Stosownie do roli tego atomu w wiązaniu wodorowym, długość wiązania C–Y, Y = N, O, maleje (lub rośnie) – zmienia się stan hybrydyzacji obu atomów. W przypadku atomu azotu, w cząsteczce aniliny, zmiana ta uwidacznia się w kształcie grupy aminowej uczestniczącej w oddziaływaniach, potwierdzają to również wyniki NBO pokazujące adekwatne zmiany obsadzenia wolnej pary atomu azotu i wiązania C–N [66, 67]. Atom węgla, którego orbitale w przypadku benzenu przyjmują hybrydyzację sp^2 , reaguje odpowiednio na zmianę podstawnika, dostosowując charakter orbitali. Charakter wiązania C–Y zmienia się z sp^2 (Y = H) na sp^{2-2x} (lub odpowiednio sp^{2+2x}), a w dwóch pozostałych wiązaniach – *ipso-orto* – CC z sp^2 na sp^{2+x} (lub sp^{2-x}). Potwierdzają to wyniki analizy NBO kompleksów aniliny o wzrastającej sile wiązania wodorowego [77]. Zmiany udziału charakteru p w zhybrydowanych orbitalach atomu węgla, wynikające ze wzrostu mocy oddziaływań, są zgodne z regułą Benta-Walsha [84, 85]. Schematy ilustrujące regułę można znaleźć między innymi w pracy przeglądowej [8]. Jeżeli atom Y jest donorem (akceptorem) protonu, to adekwatnie do zmian charakteru wiązań, skrócenie (wydłużenie) wiązania C–Y powoduje wydłużenie (skrócenie) obu wiązań *orto-ipso*, a , pierścienia i zmniejszenie (zwiększenie) wartości kąta *ipso*, α (kąt w pierścieniu przy węglu połączonym z grupą oddziaływującą poprzez wiązanie wodorowe). Opisane powyżej zmienności parametrów geometrycznych obserwuje się w przypadku kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu [82, 86] i aniliny [67, 77]. Należy podkreślić, że wzajemne zależności długości wiązań C–Y i a oraz kąta α uzyskane na podstawie danych doświadczalnych potwierdzają zarówno wyniki obliczeń przeprowadzonych dla asocjatów równowagowych jak i układów symulowanych, a ilustruje to Rysunek 6.



Rysunek 6. Zależności (a) kąta α vs długość wiązania C-N, d_{CN} ; (b) a vs d_{CN} ; (c) a vs α ; w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($\text{B} = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 lub $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($\text{B} = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – struktura geometryczna wyznaczona z pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (CSD). Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkątów oznacza izolowane (nie oddziaływujące) pochodne aniliny.

Figure 6. Dependences of (a) ipso angle α on bond length C-N, d_{CN} ; (b) a on d_{CN} ; (c) a on α ; for H-bonded complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+ , Scheme 3, $X = \text{H}$). Circles stand for optimal complexes [66] ($\text{B} = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 or $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles – modeled systems with varying H-bonding strength ($\text{B} = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares represent data from X-ray diffraction measurements (CSD). Color indicates the kind of complexes but yellow is for isolated molecules.

Zmiany długości wiązań *orto-ipso*, a , i kąta α (np. Rys. 6), spowodowane wzrostem mocy wiązania wodorowego, przekazywane są do dalszych części pierścienia benzenowego. Reakcję pierścienia, na bodziec zewnętrzny jakim jest międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe, można obserwować badając cykliczną delokalizację π -elektronową, czyli aromatyczny charakter pierścienia [6]. Spośród wielu indeksów aromatyczności najbardziej przydatny jest geometryczny indeks HOMA [87, 88]. Jego zaletą jest możliwość porównania wyników strukturalnych badań doświadczalnych i obliczeń (Rys. 7). Wartość indeksu HOMA równa 1 oznacza układ w pełni aromatyczny, zaś 0 – układ niearomatyczny (np. struktury Kekulé benzenu).

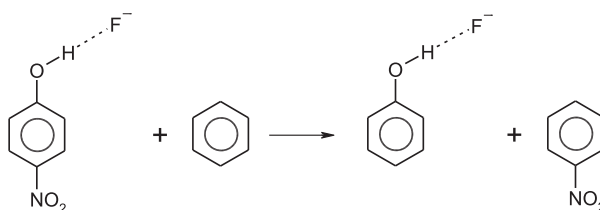


Rysunek 7. Zależność indeksu aromatyczności HOMA w funkcji długości wiązania C-N, d_{CN} , w kompleksach pochodnych aniliny (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+) z wiązaniem wodorowym (Schemat 3, $X = \text{H}$). Kółka oznaczają kompleksy optymalne [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 zaś $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), trójkąty – modelowane układy o zmiennej mocy wiązania wodorowego ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), kwadraty – geometrie z pomiarów rentgenostrukturalnych (CSD). Kolor wypełnienia znaku wskazuje typ kompleksu, zaś żółte wypełnienie trójkątów oznacza izolowane (nie oddziaływujące) pochodne aniliny.

Figure 7. Dependence of aromaticity index HOMA on CN bond length, d_{CN} , in H-bonded complexes of aniline derivatives (Ph-NH^+ , Ph-NH_2 , Ph-NH_3^+ , Scheme 3, $X = \text{H}$). Circles denote optimal complexes [66] ($B = \text{F}^-$, CN^- , OH_2 and $\text{HB} = \text{HF}$, HCN , HOH), triangles – modeled systems with varying H-bonding strength ($B = \text{F}^-$, $\text{HB} = \text{HF}$), squares represent data from X-ray diffraction measurements (CSD). Color indicates the kind of complexes but yellow is for isolated molecules.

Wpływ siły oddziaływań międzycząsteczkowych, wyrażonej długością wiązania C-N, na indeks aromatyczności HOMA pierścienia fenyłowego aniliny ilustruje Rys. 7. Aromatyczność pierścienia zależy od rodzaju oddziaływań: $-\text{NH}^+\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_2\dots\text{B}$, $-\text{NH}_2\dots\text{HB}$, $-\text{NH}_3^+\dots\text{B}$, i ich mocy. Wyniki obliczeń asocjatyw o zoptymalizowanej strukturze geometrycznej są zgodne z wynikami symulacji układów o wzrastającej mocy wiązania wodorowego (Rys. 7). Charakter zmienności nie zależy od metody obliczeń: B3LYP/6-311+G** i MP2/aug-cc-pVDZ (asocjaty równowagowe, Schemat 3, $X = \text{NO}$, NO_2 , CHO , H , OH), ale wyniki B3LYP są bliższe uzyskanym z analizy danych doświadczalnych [83]. Analogiczną zależność oraz zgodność wyników obliczeń (B3LYP/6-311+G**, *para*-podstawione pochodne) z danymi opartymi na strukturze geometrycznej wyznaczonej eksperymentalnie (CSD) kompleksów różnorodnie podstawionych pochodnych fenolu [64]. Inne miary mocy oddziaływań, takie jak odległość atomów ciężkich wiązania wodorowego w kompleksach fenoli [62, 63] lub przesunięcie chemiczne protonu uczestniczącego w oddziaływaaniach [64], również potwierdzają ich wpływ na aromatyczność pierścienia fenyłowego. Zastosowanie innej miary aromatyczności – indeksów NICS [89, 90] prowadzi do identycznego wniosku [62, 83]. Wzajemne relacje indeksów HOMA i NICS wskazują na ich równoważność [62, 83], przy czym ten ostatni zastosowano tylko w przypadku geometrii kompleksów optymalnych i układów symulowanych.

Wzrost mocy oddziaływań $-\text{NH}_2 \dots \text{B}$ i $-\text{OH} \dots \text{B}$ powoduje obniżenie aromatyczności pierścienia. Para elektronów typu p atomu donora protonu w coraz większym stopniu uczestniczy w efekcie mezomerycznym (skrócenie długości wiązania C–N i wydłużenie a , zielone trójkąty na Rysunku 5b) i w konsekwencji następuje coraz większa lokalizacja elektronów π w pierścieniu. Jeżeli atomy azotu i tlenu są akceptorami protonu (np. $-\text{NH}^- \dots \text{HB}$ i $-\text{O}^- \dots \text{HB}$) wzrost siły wiązania wodorowego powoduje coraz większą delokalizację elektronów π .



Schemat 4. Schemat reakcji do wyznaczenia SESE w układach $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ o zmiennej mocy wiązania wodorowego.

Scheme 4. Scheme of the reaction for estimation SESE for $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ systems with varying strength of H-bonding.

Najdalszą częścią układu w odniesieniu do centrum reakcji – międzycząsteczkowego wiązania wodorowego – jest podstawnik w pozycji *para*. Jego rola w tych oddziaływaniach może być różnorodna, może je (i) wspomagać lub (ii) osłabiać, i/lub (iii) sam ulegać zmianom (np. strukturalnym). Wzajemne „relacje” obu podstawników, z których jeden uczestniczy w wiązaniu wodorowym, mogą powodować wzrost lub obniżenie aromatyczności pierścienia. Ich obopólny wpływ określa SESE [91] (ang. *substituent effect stabilization energy*). Na przykład, wzrost mocy oddziaływań międzycząsteczkowych w układach $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \dots \text{F}^-$ zwiększa wartość SESE, oszacowanie zgodnie ze Schematem 4, co oznacza mniejszą delokalizację π -elektronową (wartości indeksu HOMA maleją) [62]. W przypadku oddziaływań $-\text{O}^- \dots \text{HF}$ zależność jest odwrotna. Porównanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych i efektu podstawnika na kształt grupy aminowej $p\text{-X}$ -aniliny (Schemat 3b,c), wspomniane już wcześniej, wskazuje na większe znaczenie tych pierwszych. Szczegółowe omówienie wyżej wymienionych problemów, i ich wzajemnych relacji, można znaleźć w artykułach [62, 64, 66] oraz pracach przeglądowych [8, 86, 92].

PODSUMOWANIE

Efekt międzycząsteczkowego oddziaływania poprzez wiązanie wodorowe może rozprzestrzenić się na bardziej odległe obszary utworzonego asocjatu. Zasięg zmian zależy od rodzaju i mocy oddziaływań, oraz od cech specyficznych samej cząsteczki. Symulacja oddziaływań o zmiennej mocy wiązania wodorowego pozwala na śledzenie zmian w układzie, z efektami dalekiego zasięgu włącznie. Wyniki modelowania

układów o wzrastającej sile oddziaływań – symulowanej poprzez zmianę parametrów geometrycznych i elektronowych – są zgodne w wynikami pełnej optymalizacji. Porównanie wyników obliczeń (faza gazowa) z wynikami analizy doświadczalnych danych strukturalnych kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych fenolu i aniliny w pełni potwierdza możliwość, zasadność i celowość zastosowanej metody symulacji. Znacznie większy rozrzut wyników analizy opartej na doświadczalnie zmierzonych parametrach strukturalnych można uzasadnić nie tylko czynnikami, które wpływają na dokładność pomiarów, takich jak np. jakość otrzymanych monokryształów, ale również cechami specyficznymi fazy stałej. Dodatkowym źródłem większego rozrzutu, obserwowanego w korelacjach opartych na danych eksperymentalnych, jest znacznie większa różnorodność kompleksów w ciałach stałych.

Różnorodność wiązań wodorowych, które stanowią pomost pomiędzy oddziaływaniami van der Waalsa, a wiązaniami kowalencyjnymi, utrudnia opracowanie jednolitej teorii opisującej te oddziaływania. Rozległość zmian w cząsteczce, spowodowana jej uczestnictwem w tworzeniu kompleksu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym, jest bardzo duża – obserwuje się zarówno efekty bliskiego jak i dalekiego zasięgu. Przedstawione korelacje, choć daleko im do uniwersalności, mają w wielu przypadkach charakter bezsporny. Ich zastosowanie pozwala nie tylko na śledzenie efektów wywołanych utworzeniem wiązania wodorowego, ale również – w niektórych przypadkach – na sterowanie właściwościami cząsteczki.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.A. Kollman, L.C. Allen, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 283.
- [2] B. Chen, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 163.
- [3] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [4] R. Custelcean, J. Jackson, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1963.
- [5] A. Katrusiak, *Crystall. Rev.*, 2003, **9**, 91.
- [6] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [7] S.J. Grabowski, *Annu. Rep. Chem., Sec. C*, 2006, **102**, 131.
- [8] H. Szatyłowicz, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **21**, 897.
- [9] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.
- [10] artykuły [w:] *Hydrogen Bonding – New Insights*, Ed. S.J. Grabowski, Springer, Dordrecht, 2006.
- [11] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, WH Freeman and Co., San Francisco, 1960.
- [12] *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments*, Eds: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [13] G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [14] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [15] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding, A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [16] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [17] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond – Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [18] ISI Web of Science, 2011.

- [19] W. Nernst, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1891, **8**, 110.
- [20] A. Werner, Liebigs Ann. Chem., 1902, **322**, 261.
- [21] T.S. Moore, T.F. Winmill, J. Chem. Soc., Trans., 1912, **101**, 1635.
- [22] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 1920, **42**, 1419.
- [23] M.L. Huggins, Undergraduate Thesis, University of California, 1919.
- [24] M.L. Huggins, J. Org. Chem., 1936, **1**, 407.
- [25] 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, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, Pure Appl. Chem., 2011, **83**, 1619.
- [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, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, Pure Appl. Chem., 2011, **83**, 1637.
- [27] C.L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, s. 449–504, pierwsze wydanie w 1939.
- [28] S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, Tetrahedron, 1998, **54**, 5683.
- [29] G.R. Desiraju, Acc. Chem. Res., 2002, **35**, 565.
- [30] K. Biradha, Cryst. Eng. Comm., 2003, **5**, 374.
- [31] M. Nishio, Cryst. Eng. Comm., 2004, **6**, 130.
- [32] F.H. Allen, Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci., 2002, **58**, 380.
- [33] G. Gilli, P. Gilli, J. Mol. Struct., 2000, **552**, 1.
- [34] R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Santhymurthy, J. Phys. Chem. A, 2006, **110**, 3349.
- [35] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 6444.
- [36] T. Dziembowska, B. Szczodrowska, T.M. Krygowski, S.J. Grabowski, J. Phys. Org. Chem., 1994, **7**, 142.
- [37] D. Ekonomiuk, M. Kiełbasiński, A. Koliński, Acta Biochim. Polonica, 2005, **52**, 741.
- [38] M. Terazima, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, **8**, 545.
- [39] B. Furtig, J. Buck, V. Manoharan, W. Bernal, A. Jäschke, P. Wenter, S. Pitsch, H. Schwalbe, Biopolymers, 2007, **86**, 360.
- [40] S. Kitagawa, K. Uemura, Chem. Soc. Rev., 2005, **34**, 109.
- [41] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [42] P.L.A. Popelier, *Atoms in Molecules – An Introduction*, Pearson Education, Harlow, 2000.
- [43] Tłumaczenie terminu zaczerpnięte z pracy: P.M. Wojciechowski, Wiad. Chem., 2005, **59**, 193.
- [44] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- [45] T.S. Koritsanszky, F. Coppens, Chem. Rev., 2001, **101**, 1583.
- [46] P.R. Mallinson, G.T. Smith, C.C. Wilson, E. Grech, K. Woźniak, J. Am. Chem. Soc., **2003**, **125**, 4259.
- [47] I.S. Konovalova, Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, B.V. Paponov, O.V. Shishkin, J. Phys. Chem. A, 2011, **115**, 8550.
- [48] U. Koch, P. Popelier, J. Phys. Chem., 1995, **99**, 9747.
- [49] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, Chem. Rev., 2000, **100**, 143.
- [50] I. Rozas, Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, **9**, 2782.
- [51] L. Piel, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN S.A., Warszawa, 2003.
- [52] W. Kołos, J. Sadlej, *Atom i Cząsteczka*, Wydanie drugie, WNT, Warszawa, 2007.
- [53] C. Moller, M.S. Plesset, Phys. Rev., 1934, **46**, 618.
- [54] R. Krishnan, J.A. Pople, Int. J. Quantum Chem., 1978, **14**, 91.

- [55] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [56] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785.
- [57] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 157.
- [58] M.J. Calhorda, *Chem. Commun.*, 2000, 801.
- [59] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem A*, 2004, **108**, 5692.
- [60] M. Ziólkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczyński, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6514.
- [61] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 110.
- [62] T.M. Krygowski, J.E. Zachara, H. Szatyłowicz, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 7038.
- [63] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 2077.
- [64] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J.E. Zachara, *J. Chem. Inf. Model.*, 2005, **45**, 652.
- [65] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 7232.
- [66] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, P. Hobza, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 170.
- [67] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *J. Mol. Struct.*, 2007, **844**, 200.
- [68] E. Kwiatkowska, I. Majerz, A. Koll, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**, 130.
- [69] I. Majerz, E. Kwiatkowska, A. Koll, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18**, 833.
- [70] I. Majerz, E. Kwiatkowska, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, 2007, **831**, 106.
- [71] S. Scheiner, T. Kar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6970.
- [72] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553.
- [73] C. Fonseca Guerra, T. van der Wijst, F.M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 3032.
- [74] E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **285**, 170.
- [75] M.S. Gordon, J.H. Jensen, *Acc. Chem. Res.*, 1996, **29**, 536.
- [76] L.C. Remer, J.H. Jensen, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 9266.
- [77] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, J.J. Panek, A. Jezierska, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 9895.
- [78] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 272.
- [79] B. Jezierski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 1887.
- [80] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1023.
- [81] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 909.
- [82] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 1719.
- [83] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, J.E. Zachara-Horeglad, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 875.
- [84] A.D. Walsh, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 18.
- [85] H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 275.
- [86] T.M. Krygowski, H. Szatyłowicz, *Trends Org. Chem.*, 2006, **11**, 37.
- [87] J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3839.
- [88] T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1993, **33**, 70.
- [89] P.v.R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N.J.R.v.E. Hommes, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2465.
- [90] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P.v.R. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 273.
- [91] A. Pross, L. Radom, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 818.
- [92] H. Szatyłowicz, T.M. Krygowski, *Advances in Quantum Chemical Bonding Structure*, Ed. M.V. Putz, Transworld Research Network, Trivandrum, 2008, rozdz. 12 (s. 287–308).