

mgr Barbara Bankiewicz
Instytut Chemii
Uniwersytet w Białymstoku

ZASTOSOWANIE TEORII QTAIM I SAPT W ANALIZIE WIĄZAŃ WODOROWYCH WSPOMAGANYCH ŁADUNKIEM

ABSTRACT

The hydrogen bond (H-bond) has been probably most thoroughly investigated among different so-called “weak interactions”. This is due to the fact that H-bond plays an essential role in many physical, chemical and biological processes. The strongest and, therefore, the most effectively affecting physical and chemical properties of interacting molecules, are those assisted by some additional effects, e.g. the resonance-assisted H-bonds (RAHBs) or the charge-assisted H-bonds (CAHBs). The latter occurs when the distribution of formal charges additionally favors H-bonding. A good example of such interaction may be the $\text{NH}_4^{(+)} \dots \text{Cl}^{(-)}$ CAHB(+/-) which can be found in crystal structure of ammonium chloride.

The charge-assisted hydrogen bond (CAHB) was investigated for a set of H-bridges of D-H...X (D=N, P, X=Cl, Br) type by the use of computational methods: QTAIM¹ and SAPT². The properties of these bonds, i.e. the interaction energy and its components and the electron density measured in a characteristic point of the chemical bond (*bond critical points*), were represented as functions of H...Cl distance. This gives an opportunity to estimate and discuss the influence of formal charge on the energetic and topological characteristics of H-bonds. It was found that the energy of interaction is strongly affected by formal charges, which is caused by the presence of effective interaction between formal ions. However, the electron density measured in the H-bond critical point seems to be totally independent of the formal charges. The decomposition of interaction energy performed for all studied CAHBs systems shows that the electrostatic interaction is obviously the main attractive force in CAHB(+/-) and CAHB(-) H-bridges. The contribution of induction effect plays a crucial role in the stabilities of CAHB(+) H-bridge and the dispersion contribution is the main factor stabilizing *non-charge-assisted* $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$ complex. Additionally, the results of interaction energy decomposition were confronted against QTAIM characteristics of H-BCPs.

This manuscript is a small review on the theoretical characteristic for a set of charge-assisted hydrogen bond (CAHB) of D-H...X (D=N, P, X=Cl, Br) type.

Key words: charge-assisted hydrogen bond (CAHB), bond critical point, interaction energy decomposition, QTAIM, SAPT

¹ R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, 1994

² B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes, „Chemical Reviews” 1994, nr 94 (7), s. 1887-1930.

STRESZCZENIE

Wiązania wodorowe odgrywają zasadniczą rolę w wielu fizycznych, chemicznych oraz biologicznych procesach. Z tego względu należą do najczęściej badanych słabych oddziaływań.

Najsilniejsze i za razem najefektywniej wpływające na fizykochemiczne właściwości oddziałujących cząsteczek są wiązania wodorowe, którym towarzyszą efekty wspomagające. Wśród nich możemy wyróżnić wiązania wspomagane rezonansem (RAHB) lub ładunkiem formalnym (CAHB). Te ostatnie pojawiają się, gdy obecność ładunku formalnego dodatkowo sprzyja tworzeniu się wiązania wodorowego. Dobrym przykładem wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem są oddziaływania między jonem amonowym i chlorkowym ($\text{NH}_4^{(+)} \cdots \text{Cl}^{(-)}$ CAHB(+/-)) występujące w strukturze krystalicznej chlorku amonu.

Poniższy artykuł ma charakter przeglądowy i przedstawia wyniki teoretycznych badań dotyczących wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu D-H \cdots X, gdzie D=N, P oraz X=Cl, Br. Analizę oparto na Kwantowej Teorii Atomów w Cząsteczkach (QTAIM) oraz Teorii Zaburzeń Adaptowanej Symetrii (SAPT) zaliczanych do najbardziej zaawansowanych metod w chemii obliczeniowej stosowanych do opisu oddziaływań międzymolekularnych.

Właściwości wiązań takie jak energia oddziaływania i jej składowe oraz gęstość elektronowa mierzona w punktach krytycznych wiązań wyrażono jako funkcję długości mostków wodorowych H \cdots X. W ten sposób określono jaki wpływ ma obecność ładunku formalnego na energetyczne i topologiczne parametry międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Szczegółowo omówiono udział poszczególnych energetycznych składowych oddziaływań (elektrostatycznej, indukcyjnej i dyspersyjnej) w stabilizacji wiązania wodorowego. Przedstawiono korelację gęstości elektronowej z wymienionymi składowymi oddziaływań w badanych układach. W oparciu o wyniki badań wskazano liniowe zależności między gęstością elektronową w obrębie wiązania wodorowego a indukcyjnym i dyspersyjnym wkładem do energii oddziaływania. Brak jest natomiast zależności pomiędzy gęstością elektronową a energią oddziaływania elektrostatycznego.

Zaprezentowane wyniki oparto na obliczeniach wykonanych za pomocą metod rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu oraz sprzężonych klastrów przy użyciu bazy funkcyjnej Dunninga uwzględniającej funkcje dyfuzyjne.

1. Wstęp - Charakterystyka wiązania wodorowego

Wśród różnych słabych oddziaływań szczególne miejsce zajmują wiązania wodorowe. Należą one do oddziaływań silnie zmieniających właściwości fizyczne i chemiczne cząsteczek, przez co wywierają zasadniczy wpływ na przebieg procesów biochemicznych, biofizycznych i chemicznych³.

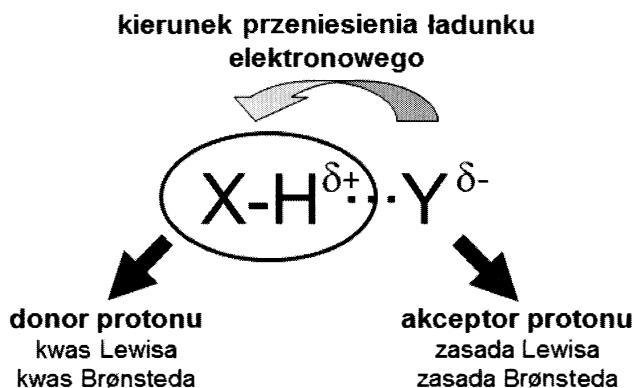
³ S. Scheiner, *Intermolecular Interactions – From Van der Waals to Strongly Bound Complexes*, Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1997;

G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York, 1999, s.343-439;

Chociaż zjawisko tworzenia wiązania wodorowego zostało zauważone pod koniec XIX wieku przez Nernsta ⁴ pierwszą powszechnie przyjętą definicję wiązania wodorowego wprowadził w 1934 roku Linus Pauling: „w pewnych warunkach atom wodoru jest silnie przyciągany przez dwa atomy zamiast jednego, może to być rozważane jako szczególny rodzaj wiązania. Nazywamy je wiązaniem wodorowym” ⁵.

Ze względu na mnogość oddziaływań powiązanych z wiązaniem wodorowym zaistniała konieczność wprowadzenia jak najogólniejszej definicji. Obecnie zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Czystej i Stosowanej Chemii (IUPAC) pojęcie to tłumaczy się następująco: „wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem przyciągającym między atomem wodoru fragmentu X-H cząsteczki a atomem bądź grupą atomów tej samej lub innej cząsteczki, gdzie atom X wykazuje większą elektroujemność niż atom wodoru” ⁶.

Schemat 1. Ogólny schemat wiązania wodorowego.



J.A. Gerlt, M. M. Kreevoy, W.W. Cleland, P.A. Frey, *Understanding enzymic catalysis: The importance of short, strong hydrogen bonds*, „Chemistry & Biology” 1997, nr 4, s.259-267;

L. Sobczyk, S. J. Grabowski, T. M. Krygowski, *Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization*. „Chemical Reviews” 2005, nr 105, s. 3513-3560;

G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding. Topics in Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1997, s. 184-212;

C.L. Perrin, J. B. Nielson, “*Strong Hydrogen Bonds in Chemistry and Biology*, „Annual Review of Physical Chemistry” 1997, nr 48, s. 511-544;

G. R. Desiraju, *Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders*, „Accounts of chemical research” 2002, nr 35, s. 565-573;

D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Crystal Engineering and Organometallic Architecture*, „Chemical Reviews”. 1998, nr 98, s. 1375-1405;

⁴ W. Nernst, *Verteilung eines Stoes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum*, „Zeitschrift für Physikalische Chemie“ 1891, 8, 110-139.

⁵ 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

⁶ 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, *Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*, „Pure and Applied Chemistry” 2011, 83, 1619-1636.

Najpopularniejszy model opisujący wiązanie wodorowe opiera się na między-molekularnym oddziaływaniu elektrostatycznym. Schematycznie można przedstawić je jako $X-H\cdots Y$, gdzie atomy X i Y są bardziej elektroujemne w porównaniu z wodorem. Różnica elektroujemności między atomem X oraz atomem wodoru powoduje przesunięcie gęstości elektronowej w obrębie kowalencyjnego wiązania X-H grupy protonodonorowej. W efekcie na atomie wodoru pojawia się cząstkowy ładunek dodatni zwiększający siłę przyciągania z elektroujemnym atomem lub obszarem o dużej gęstości elektronowej Y, zwanym akceptorem protonu. Orbital wolnej pary elektronowej atomu Y nakłada się z orbitalem atomu wodoru w grupie X-H w konsekwencji czego tworzy się wiązanie⁷.

Gdy atom lub grupa atomów oznaczonych jako X i Y stanowią niezależne indywidua chemiczne wiązanie wodorowe nazywamy międzycząsteczkowym, zaś w przypadku istnienia wiązania kowalencyjnego między X i Y wiązanie wodorowe nazywamy wewnątrzcząsteczkowym.

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem kierunkowym. Zatem najkorzystniej jest gdy grupa protonodonorowa oraz oś orbitalu wolnej pary elektronowej akceptora protonu leżą w jednej linii. Wtedy wiązanie wodorowe osiąga maksymalną energię. Wraz ze wzrostem odległości pomiędzy fragmentem donorowym i akceptorowym energia wiązania maleje. Osłabienie mocy oddziaływania zauważalne będzie również w sytuacji zmniejszania się elektroujemności atomów X i Y, spowodowane ich zmianą lub pojawieniem się odpowiednich podstawników.

Najbardziej rozpowszechnione są wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$, $N-H\cdots N$, $O-H\cdots N$, $O-H\cdots S$ ⁸. Znane są również połączenia typu $C-H\cdots O$, $C-H\cdots N$ a nawet $C-H\cdots C$ ⁹, które zaliczane są do słabych oddziaływań. Popularne są także oddziaływania typu $X-H\cdots \pi$ ¹⁰, w których występują wielocentrowe akceptory protonu będące układami bogatymi w elektrony π (acetylen i jego pochodne oraz cząsteczki zawiera-

⁷ R.F.W. Bader, *A Model for the Hydrogen Bond and Proton Transfer Reactions*, „Canadian Journal of Chemistry” 1964, nr 42, s. 1822-1834.

⁸ G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York, 1999, s. 29-120;

G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding. Topics in Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1997 s. 39-55;

S. Scheiner, *Hydrogen bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997, s.208-227.

⁹ D.J. Suttor, *Evidence for the existence of C-H...O hydrogen bonds in crystals*, „Journal of the Chemical Society (Resumed)” 1963, s. 1105-1110;

R. Taylor, O. Kennard, *Crystallographic evidence for the existence of C-H...O, C-H...N and C-H...Cl hydrogen bonds*, „Journal of the American Chemical Society” 1982, 104, 5063-5070.

¹⁰ M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction, Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998, s.2-8;

S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *Nature of X-H+ δ ... δ H-Y dihydrogen bonds and X-H... σ interaction*, „ Journal of Physical Chemistry A” 2004, nr 108, s. 5823-5830;

S.J. Grabowski, *π -H...O Hydrogen Bonds: Multicenter Covalent π -H Interaction Acts as the Proton-Donating System*, „ Journal of Physical Chemistry A” 2007, nr 111, s. 13537-13543;

P.Hobza, H.J.Selzle, E.W.Schlag, *Structure and Properties of Benzene-Containing Molecular Clusters: Nonempirical ab Initio Calculations and Experiments*, „Chemical Reviews” 1994, nr 94, s. 1767-1785;

jące wiązania podwójne lub pierścienie aromatyczne). W szczególnych przypadkach elektrony σ cząsteczkowego wodoru mogą pełnić rolę akceptora protonu, będącego znacznie słabszą zasadą Lewisa w porównaniu z układami π -elektronowymi. Zaobserwowano bowiem istnienie oddziaływań typu $X-H \cdots \sigma$ ¹¹. Zatem wiązanie wodorowe może być również rozpatrywane jako oddziaływanie typu kwas Lewisa – zasada Lewisa, w którym następuje przeniesienie ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu, oraz jako oddziaływanie typu kwas Brønsteda – zasada Brønsteda¹².

Wiązania wodorowe sklasyfikowane są między typowymi oddziaływaniami odpowiedzialnymi za wiązania chemiczne a oddziaływaniami fizycznymi Van der Waalsa. Zwykle ich energia zawiera się w przedziale 1-40 kcal/mol. Stosując kryterium mocy, wiązania wodorowe można podzielić na:

- a) słabe, niekowalencyjne wiązania wodorowe, o energii niewiele przewyższającej energię typowych oddziaływań van der Waalsa¹³;
- b) średniej mocy, częściowo kowalencyjne¹⁴ wiązania wodorowe, typowe oddziaływania między grupami karbonyłowymi, amidowymi, aminowymi, hydroksylowymi lub eterowymi w dowolnych kombinacjach;
- c) silne i bardzo silne wiązania w dużym stopniu posiadające naturę wiązań kowalencyjnych oraz energię zbliżoną do dolnej granicy energii wiązań kowalencyjnych¹⁵.

1.1. Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem (CAHB)

Silne wiązania wodorowe są stosunkowo rzadko spotykanym zjawiskiem, zyskującym coraz większe zainteresowanie uczonych ze względu na potencjalne możliwości zastosowania w projektowaniu sieci struktur krystalicznych czy przy produkcji leków. Towarzyszą im efekty wspomagające – rezonans lub ładunek, zazwyczaj działające jako czynniki stabilizujące i wzmacniające wiązanie.

P.Hobza, H.J.Selzle, E.W.Schlag, *Potential energy surface for the benzene dimer. Results of ab initio CCSD(T) calculations show two nearly isoenergetic structures: T-shaped and parallel-displaced*, „Journal of Physical Chemistry” 1996, nr 100, s. 18790-18794.

¹¹ S.J. Grabowski, *Hydrogen Bonds with π and σ Electrons as the Multicenter Proton Acceptors: High Level ab Initio Calculations*, „Journal of Physical Chemistry A” 2007, nr 111, s. 3387-3393.

¹² S.J. Grabowski, *Theoretical studies of strong hydrogen bonds*, „Annual Reports Section C” 2006, nr 102, s. 131-165.

¹³ R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Santhiyamurthy, *Hydrogen Bonding without Borders: An Atoms-in-Molecules Perspective*, „Journal of Physical Chemistry A” 2006, nr 110, s. 3349-3351;

S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-bonds*, „Journal of Physical Chemistry B” 2006, nr 110, s. 6444-6446.

¹⁴ Ibidem.

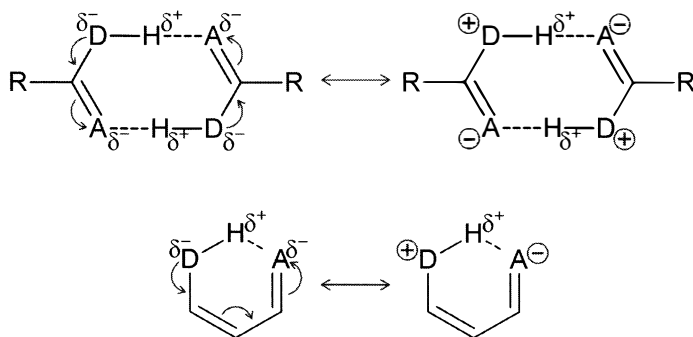
¹⁵ G. R. Desiraju, *Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders*, „Accounts of chemical research” 2002, nr 35, s. 565-573;

S.J. Grabowski, *Theoretical studies of strong hydrogen bonds*, „Annual Reports Section C” 2006, nr 102, s. 131-165;

R. Parthasarathi, V. Subramanian, N. Santhiyamurthy, *Hydrogen Bonding without Borders: An Atoms-in-Molecules Perspective*, „Journal of Physical Chemistry A” 2006, nr 110, s. 3349-3351.

Mechanizm tworzenia wiązania wodorowego wspomaganego rezonansem (*resonance-assisted hydrogen bond* RAHB) został zaproponowany przez Gilliego¹⁶. Przykładem może tu być wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe występujące w molekuale aldehydu malonowego. Wiązanie typu O-H...O zamyka cząsteczkę w sześcioczłonowy pseudo-pierścień, w którym następuje delokalizacja elektronów π . Powstała struktura pierścieniowa jest stabilizowana poprzez rezonans wzmacniający jednocześnie utworzone wiązanie wodorowe.

Schemat 2. Ogólny schemat międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem.



Kolejnym przykładem są wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem (*charge-assisted hydrogen bond* CAHB)¹⁷. Pojawienie się ładunku formalnego na grupie

¹⁶ G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment*, „Journal of the American Chemical Society” 1989, nr 111, s. 1023-1028;

P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H...O system by crystal structure correlation methods*, „Journal of the American Chemical Society” 1994, nr 116, s. 909-915;

G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 2010, s. 81-145.

¹⁷ Ch.B. Aakeröy, A.M. Beatty, K.R. Lorimer, *Charge-assisted hydrogen bonds and halogen-halogen interactions in organic salts: Benzylammonium benzoates and pentafluorobenzoates*, „Structural Chemistry” 1999, nr 10, s. 229-242.

D. Braga, F. Grepioni, *Intermolecular interactions in nonorganic crystal engineering*, „Accounts of chemical research” 2000, nr 33, s. 601-608;

D. Braga, S.M. Draper, E. Champcil, F. Grepioni, *Inorganic-organometallic crystal synthesis. The role of charge-assisted C-H...O and C-H...Cl hydrogen bonds in crystalline $[(\eta^5-C_5H_5)_2Co][H_2PO_4] \cdot 3H_2O$ and $[(\eta^6-C_6H_5Me)_2Cr][Cl]$* , „Journal of Organometallic Chemistry” 1999, nr 573, s. 73-77;

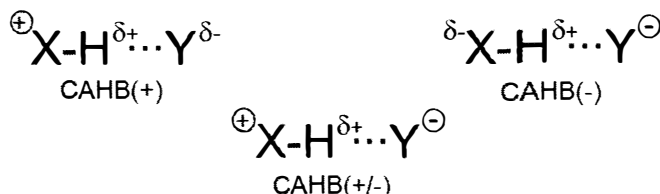
D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, A. De Cian, O. Félix, J. Fischer, M.W. Hosseini, *Charge-assisted N-H(+)...O(-) and O-H...O(-) hydrogen bonds control the supramolecular aggregation of ferrocenedicarboxylic acid and bis-amidines*, „New Journal of Chemistry” 2000, nr 24, s. 547-553;

F. Grepioni, G. Cojazzi, S.M. Draper, N. Scully, D. Braga, *Crystal forms of hexafluorophosphate organometallic salts and the importance of Charge-Assisted C-H...F Hydrogen Bonds*, „Organometallics” 1998, nr 17, s. 296-307;

donorowej lub akceptorowej protonu skutkuje wzmocnieniem wiązania, dzięki silniejszemu oddziaływaniu ładunku formalnego obecnego w jonach z ładunkami cząstkowymi neutralnej (tj. pozbawionej ładunku formalnego) cząsteczki w tworzonych kompleksach. Wyróżniamy trzy przypadki tego typu oddziaływań:

- wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem dodatnim (*positive charge-assisted hydrogen bond* CAHB(+)), gdzie formalny dodatni ładunek pojawia się na kationowej grupie protono-donorowej;
- wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem ujemnym (*negative charge-assisted hydrogen bond* CAHB(-)), gdzie formalny ujemny ładunek pojawia się na anionowej grupie protono - akceptorowej;
- wiązanie wodorowe wspomagane podwójnym ładunkiem tzw. mostek solny (*double charge-assisted hydrogen Bond* CAHB(+/-)), gdzie zarówno grupa protono-donorowa jak i grupa protono-akceptorowa obdarzone są przeciwstawnymi ładunkami formalnymi.

Schemat 3. Ogólny schemat wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem.



Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem wykazują dwoistą naturę. Ze względu na fakt występowania w układach „jon-jon” lub „jon-cząsteczka neutralna” z całą pewnością są oddziaływaniami elektrostatycznymi. Równocześnie jednak mogą przejawiać częściowo kowalencyjny charakter¹⁸.

Pomimo rosnącej liczby prac obliczeniowych ukazujących się w ostatnich latach, wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem nadal stanowią atrakcyjny obszar badań. Niniejszy artykuł ma charakter przeglądowy podsumowujący wyniki teoretyczne dotyczące wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu D-H···X, gdzie D=N, P oraz X=Cl, Br¹⁹. Wspomniany zbiór mostków wodorowych zbadano stosując teorie

G. Gilli, P. Gilli, *Towards an unified hydrogen-bond theory*, „Journal of Molecular Structure” 2000, nr 552, s. 1-15;

M. Palusiak, I. Janowska, J. Zakrzewski, S.J. Grabowski, *Charge-assisted N-H···I and C-H···I hydrogen bonding in (1R,2S)-1-(ferrocenylmethyl)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinium iodide*, „Acta Crystallographica Section C” 2005, C61, s. m55-m57.

¹⁸ S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-bonds*, „Journal of Physical Chemistry B” 2006, nr 110, s. 6444-6446.

S. J. Grabowski, *What Is the Covalency of Hydrogen Bonding?*, „Chemical Reviews” 2011, nr 111(4), s. 2597-2625.

¹⁹ B. Bankiewicz, M. Palusiak, *Does electron density in bond critical point reflect the formal charge distribution in H-bridges? The case of charge-assisted hydrogen bonds (CAHBs)*, „Computational & Theoretical Chemistry” 2011, nr 966, s. 113-119.

QTAIM oraz SAPT. Na podstawie teoretycznych obliczeń kwantowo-chemicznych określono, jaki wpływ na energetyczne i topologiczne parametry międzycząsteczkowych wiązań wodorowych ma obecność ładunku formalnego.

2. Teoria QTAIM w badaniach wiązania wodorowego

Teoria QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules), czyli Kwanowa Teoria Atomów w Częsteczkach jest pomostem łączącym zaawansowaną mechanikę kwantową z klasyczną chemią doświadczalną. Daje niepowtarzalną możliwość zbadania własności poszczególnych atomów oraz istniejących między nimi oddziaływań wewnątrz cząsteczki. Podział badanych układów na atomy pozwala opisać jedynie interesujący nas fragment cząsteczki, jonu, różnej wielkości agregatów molekularnych a nawet kryształów. Twórcą teorii QTAIM jest kanadyjski uczoney R. F. W. Bader²⁰.

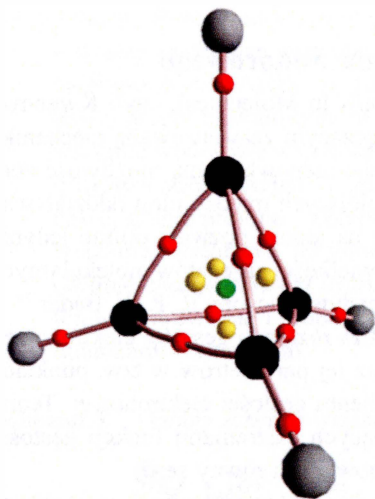
Teoria QTAIM to usystematyzowana analiza rozkładu gęstości elektronowej. Opiera się na pomiarze gęstości elektronowej oraz jej parametrów w tzw. punktach krytycznych oraz topologicznej analizie pola gradientu gęstości elektronowej. Teoria wyróżnia cztery typy punktów krytycznych, będących ekstremami funkcji gęstości elektronowej, w których gradient gęstości elektronowej jest równy zero.

Lokalne maksimum gęstości elektronowej zwane atraktorem jest punktem, w którym gęstość elektronowa maleje we wszystkich trzech prostopadłych do siebie kierunkach przestrzeni. Atraktor odpowiada położeniu jądra atomowego. Klatkowy punkt krytyczny (*cage critical point CCP*) obserwowany jest w sytuacji gdy kilka pierścieni zamyka fragment przestrzeni tworząc klatkę. Stanowi on lokalne minimum - punkt w którym gęstość elektronowa rośnie we wszystkich trzech prostopadłych do siebie kierunkach przestrzeni. Punkt krytyczny pierścienia (*ring critical point RCP*) odpowiada punktowi siodłowemu funkcji gęstości elektronowej w otoczeniu którego gęstość elektronowa maleje w kierunku prostopadłym do pierścienia i jednocześnie rośnie w dwóch pozostałych kierunkach przestrzeni leżących w płaszczyźnie pierścienia. Na ścieżce wiązania łączącej parę oddziałujących atomów położony jest punkt krytyczny wiązania (*bond critical point BCP*), będący punktem siodłowym funkcji gęstości elektronowej. W otoczeniu BPC gęstość elektronowa maleje w kierunkach prostopadłych do wiązania i jednocześnie rośnie wzdłuż osi wiązania. Wszystkie opisane punkty krytyczne przedstawiono na Rysunku 1.

B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak, , *Electron Density Characteristics in Bond Critical Point (QTAIM) versus Interaction Energy Components (SAPT): The Case of Charge-Assisted Hydrogen Bonding*, „Journal of Physical Chemistry A” 2012, nr 116, s. 452-459.

²⁰ R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, 1994

Rysunek 1. Graf molekularny cząsteczki tertahedronu wykonany przy pomocy programu AIM2000.



Czarne i szare punkty oznaczają odpowiednio atomy węgla i wodoru. Ścieżki wiązania zaznaczono liniami, na których znajdują się czerwone punkt krytyczne wiązania. Żółte i zielone punkty to odpowiednio punkty krytyczne pierścienia oraz klatkowy punkt krytyczny.

Na podstawie wartości gęstości elektronowej (ρ) oraz innych parametrów mierzonych w BCP można wnioskować o właściwościach wiązań np. o mocy oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zmianach mocy wiązań symulowanej zmianą ich długości. Istnieje bowiem szereg korelacji między parametrami geometrycznymi i energetycznymi charakteryzującymi wiązanie wodorowe a wielkościami opisującymi punkt krytyczny oddziaływania proton \cdots akceptor protonu ($H \cdots Y$), takimi jak laplasjan gęstości elektronowej ($\nabla^2\rho_{BCP}$), całkowita gęstość energii elektronowej (H_{BCP}) oraz jej dwie składowe: elektronowa energia potencjalna (V_{BCP}) i elektronowa energia kinetyczna (G_{BCP}). Dodatkowe informacje na temat danego wiązania wodorowego mogą dostarczyć również wielkości mierzone w punkcie krytycznym wiązania donorowego (D-H).

W oparciu o wartości laplasjanu gęstości elektronowej ($\nabla^2\rho_{BCP}$) oraz całkowitą gęstość energii elektronowej (H_{BCP}) można dokonać podziału wiązań wodorowych ze względu na moc²¹. W przypadku gdy $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ oddziaływanie klasyfikujemy jako bardzo silne wiązanie wodorowe o charakterze kowalencyjnym. Jeśli $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ i $H_{BCP} < 0$ wiązanie jest silne i ma częściowo kowalencyjny charakter. Natomiast słabe i średniej mocy wiązanie wodorowe cechuje $H_{BCP} > 0$.

Szereg kryteriów topologicznych, wyznaczonych na podstawie teorii QTAIM, na istnienie wiązań wodorowych zaproponowali Koch i Popelier²². Występowanie

²¹ I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors*, „Journal of the American Chemical Society” 2000, nr 122, s. 11154-11161.

²² S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-bonds*, „Journal of Physical Chemistry B” 2006, nr 110, s. 6444-6446;

U. Koch, P. Popelier, *Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density*, „Journal of Chemical Physics” 1995, nr 99, s. 9747-9754.

P. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Pearson Education Limited, Prentice Hall, 2000, s. 144-156.

ścieżki wiązania między wodorem a akceptorem protonu oraz obecność punktu krytycznego BCP na tej ścieżce jest warunkiem koniecznym do tego aby można było stwierdzić istnienie wiązania wodorowego. Wielkość gęstości elektronowej w danym punkcie krytycznym powinna zawierać się w przedziale od 0,002 do 0,034 a.u., zaś wartość jej laplasjanu w przedziale od 0,024 do 0,139 a.u.. Należy tu wspomnieć, że kryterium to nie dotyczy ekstremalnie silnych wiązań wodorowych, które charakteryzuje ujemna wartość laplasjanu oraz gęstość elektronowa rzędu $\sim 0,1$ a.u. typowa dla wiązań kowalencyjnych.

2.1. Charakterystyka CAHB w ujęciu QTAIM

Występowanie formalnego ładunku w analizowanym układzie modelowym może być czynnikiem stabilizującym oraz wzmacniającym międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Efekt ten jest różny w zależności od tego czy oddziaływanie wspomaga ładunek dodatni, ujemny, bądź gdy mamy do czynienia ze szczególnym przypadkiem wiązania, gdzie obydwie oddziałujące fragmenty cząsteczkowe są obdarzone przeciwstawnymi ładunkami, czyli tzw. mostkiem solnym. Zmianę charakterystyki oddziaływań najlepiej opisują parametry energetyczne i topologiczne.

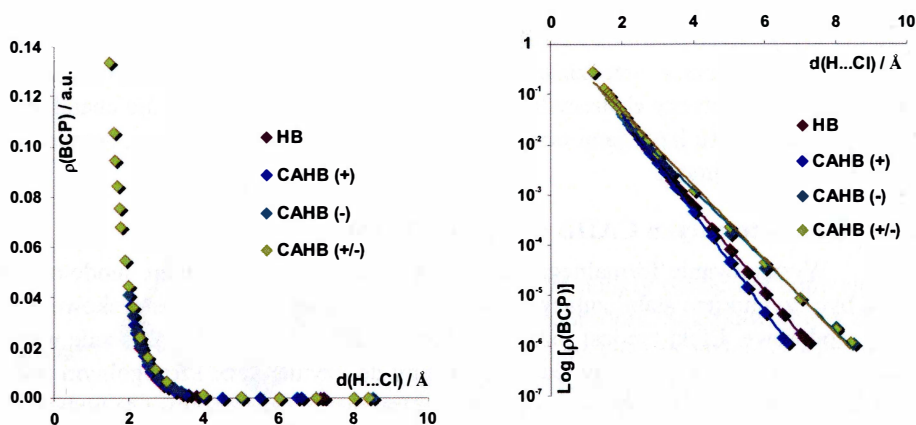
Bez wątpienia, pojawienie się ładunku formalnego silnie wpływa na energię oddziaływań poprzez zmianę ich geometrii. Tego typu sytuację zaobserwowano w przypadku wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu $N-H\cdots Cl$ ²³. Porównawszy od obojętnego układu $N^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$, poprzez $N^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots Cl^-$ oraz $N^+-H^{\delta+}\cdots Cl^{\delta-}$ do $N^+-H^{\delta+}\cdots Cl^-$. W efekcie wzmoczonego przyciągania elektrostatycznego fragmentów cząsteczek zauważono systematyczne zmniejszanie się długości kontaktu $H\cdots Cl$. Skrócenie odległości $H\cdots Cl$ spowodowało nałożenie się sfer walencyjnych oddziałujących atomów powodując w konsekwencji wzrost gęstości elektronowej (r_{BCP}) mierzonej w punktach krytycznych wiązań.

Bezpośrednie porównanie geometrii równowagowych badanych układów modelowych nie pozwala na wyciągnięcie dalekosiężnych wniosków. Znacznie więcej informacji można zgromadzić stosując badania symulacyjne dotyczące zarówno układów równowagowych jak i nierównowagowych. Zatem, czy zmiany gęstości elektronowej bezpośrednio zależą od obecności ładunków formalnych na grupach protono-donorowej lub/i protono-akceptorowej? Aby uzyskać odpowiedź na to pytanie, przeprowadzono symulację zmiany długości kontaktu $H\cdots Cl$ uzyskując serię układów nierównowagowych. Wyznaczono wartości gęstości elektronowej w punktach krytycznych nierównowagowych mostków wodorowych oraz przedstawiono gęstość elektronową jako funkcję odległości $H\cdots Cl$ ²⁴.

²³ B. Bankiewicz, M. Palusiak, *Does electron density in bond critical point reflect the formal charge distribution in H-bridges? The case of charge-assisted hydrogen bonds (CAHBs)*, „Computational & Theoretical Chemistry” 2011, nr 966, s. 113-119.

²⁴ Ibidem.

Rysunek 2. Gęstość elektronowa mierzona w BCP wiązania wodorowego typu N-H...Cl jako funkcja odległości $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$.

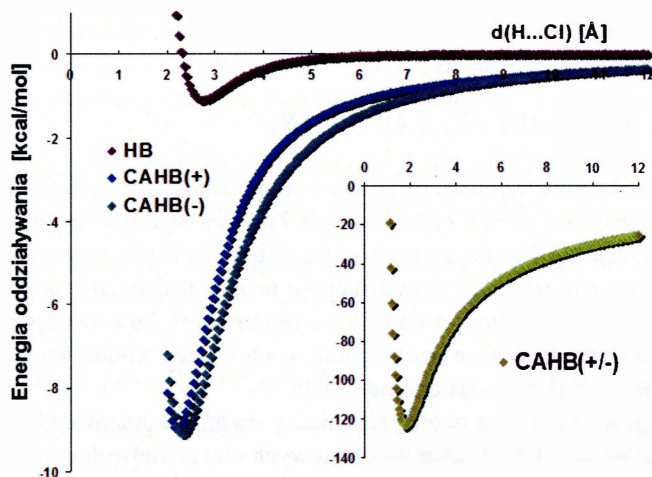


Z Rysunku 2 wynika, że gęstość elektronowa mierzona w BCP wiązań $\text{H}\cdots\text{Cl}$ nie zależy od obecności bądź braku ładunku formalnego w mostku wodorowym. Dla określonej wartości odległości $\text{H}\cdots\text{Cl}$ wartość gęstości elektronowej jest praktycznie jednakowa dla rozpatrywanych czterech układów modelowych. Kształt zależności (regresji) jest praktycznie jednakowy dla wszystkich analizowanych mostków wodorowych. Zależność gęstości elektronowej od $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ może być przedstawiona jako relacja eksponentyjna lub liniowa (jeśli gęstość elektronowa przedstawiona zostanie jako logarytmiczna funkcja odległości). Różnice pojawiają się dopiero przy większych długościach mostka $\text{H}\cdots\text{Cl}$, to jest od 4-5 Å, gdzie gęstość elektronowa jest bliska zeru. Jednak w pobliżu równowagowych wartości odległości $\text{H}\cdots\text{Cl}$, gęstość elektronowa pozostaje praktycznie taka sama, niezależnie w jaki sposób rozmieszczone są ładunki formalne w badanych układach.

Gęstość elektronowa często używana jest jako miara mocy wiązań, pomocna w ich klasyfikacji. W tym przypadku to kryterium zawodzi. Można zatem przypuszczać, że gęstość elektronowa raczej jest lokalnym parametrem charakteryzującym wiązania i nie odzwierciedla wpływu otoczenia na to wiązanie. Inne parametry topologiczne mierzone w punktach krytycznych wiązania, takie jak laplasjan gęstości elektronowej, całkowita gęstość energii elektronowej i jej składowe oraz indeks delokalizacji nie są wrażliwe na obecność ładunku formalnego w oddziaływującym układzie.

Inaczej jest z energią oddziaływania (Rysunek 3), która dość drastycznie wzrasta począwszy od układu „obojętnego” (-1,099 kcal/mol) do układu z podwójnym ładunkiem formalnym CAHB(+/-) (-123,057 kcal/mol) w układach równowagowych. Warto zauważyć, że energię oddziaływania wyznaczono jako różnicę energii dimeru i jego monomerów zgodnie z metodą supramolekularną. Duża różnica w wartościach energii oddziaływania z pewnością spowodowana jest wzrostem udziału elektrostatycznego przyciągania się fragmentów cząsteczek obdarzonych ładunkiem formalnym.

Rysunek 3. Energia oddziaływania jako funkcja długości mostka wodorowego H...Cl.



Powyżej omówione obserwacje dotyczące wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu N-H...Cl powtarzają się w przypadku mostków wodorowych wspomaganych ładunkiem typu P-H...Cl oraz N-H...Br²⁵.

3. Dekompozycja energii oddziaływania

Energię oddziaływania (DE) dwóch molekuł A i B można wyrazić jako różnicę energii całkowitej oddziałującego układu AB (E_{AB}) utworzonego przez cząsteczki A i B oraz całkowitych energii tych cząsteczek, odpowiednio E_A i E_B . Wzór na energię oddziaływania ma postać:

$$\Delta E = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B) \quad (1)$$

Ten sposób wyznaczania energii oddziaływania obarczony jest niedokładnościami, które są wynikiem przybliżonych obliczeń energii poszczególnych składników. Dodatkowo powodem tego błędu jest zastosowanie w obliczeniach różnych baz funkcyjnych dla układów A i B oraz oddziałującego kompleksu AB. Nomenklatura kwantowych metod obliczeniowych określa ten błąd jako błąd superpozycji bazy (*basis set superposition error*, BSSE)²⁶, który można unormować stosując poprawkę wyrównującą (*counterpoise correction CP*)²⁷. W ten sposób zamiast energii izolowanych cząsteczek A i B

²⁵ B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak, , *Electron Density Characteristics in Bond Critical Point (QTAIM) versus Interaction Energy Components (SAPT): The Case of Charge-Assisted Hydrogen Bonding*, „Journal of Physical Chemistry A” 2012, nr 116, s. 452-459.

²⁶ B. Liu, A.D. McLean, *Accurate calculation of the attractive interaction of two ground state helium atoms*, „Journal of Chemical Physics” 1973, nr 59, s. 4557-4558.

²⁷ S.F. Boys, F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, „Molecular Physics” 1970, nr 19(4), s. 553-566.

do wzoru na energię oddziaływania wprowadza się energię układów A i B liczonych w pełnej bazie funkcyjnej kompleksu AB oraz geometrii odpowiadającej dimerowi AB. Zgodnie z metodą supramolekularną²⁸ wyrażenie na energię oddziaływania można zapisać następującym równaniem:

$$\Delta E_{corr} = E_{AB}(AB) - E_{AB}(A) - E_{AB}(B) \quad (2)$$

Poprawka *counterpoise correction* wprowadzona przez Boysa i Bernardiego dotyczy tylko wartości energii oddziaływania i nie ma wpływu na parametry geometryczne cząsteczek w oddziałującym układzie. Mimo, że błąd superpozycji bazy może być uwzględniony w trakcie optymalizacji (*a priori*) badanych kompleksów często wykonuje się obliczenia z poprawką BSSE *a posteriori*²⁹. Powodem jest wypłaszczanie struktur oraz otrzymywanie bardziej liniowych wiązań wodorowych w przypadku użycia poprawki BSSE podczas optymalizacji³⁰.

Wiązania chemiczne tworzą się między dwoma atomami, gdy efekt przyciągania się jąder atomowych i chmur elektronowych obu atomów dominuje nad efektem odpychania się chmur elektronowych i odpychania się jąder tychże dwóch atomów. Energia oddziaływania jest zatem wypadkową sił przyciągających i odpychających. Ogólnie przyjęto przypisywać znak ujemny wartościom energii związanych z siłami przyciągającymi, zaś znak dodatni wartościom energii będących wynikiem efektów odpychających. Stabilne energetycznie układy molekularne charakteryzują się ujemną całkowitą energią oddziaływania. Energia interakcji wyznaczana metodą supramolekularną nie daje informacji na temat efektów składających się na oddziaływanie. Utrudnia to określenie natury wiązań, którą można ustalić dokonując dekompozycji energii oddziaływania.

Istnieje wiele modeli dekompozycji³¹ energii oddziaływań międzycząsteczkowych na składowe o znaczeniu fizycznym. Jeden z nich opiera się na teorii SAPT

²⁸ L. Piel, *Idee Chemii Kwantowej*, PWN S.A., Warszawa, 2003 s.714-719.

²⁹ S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg, *How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers*, „Journal of Chemical Physics” 1996, nr 105(24), s. 11024-11031;

^P Hobza, Z. Havlas, *Counterpoise-corrected potential energy surfaces of simple H-bonded systems*, „Theoretical Chemistry Accounts” 1998, nr 99, s. 372-377.

³⁰ M. Jabłoński, *Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. Przegląd wyników teoretycznych*, „Wiadomości Chemiczne” 2004, nr 58 (7-8), s. 511-534.

³¹ A.M. Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, *The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture*, „Journal of Chemical Physics” 2006, 125, 184112-184131;

E.C. Lee, B.H. Hong, J.Y. Lee, J.C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K.S. Kim, *Substituent Effects on the Edge-to-Face Aromatic Interaction*, „Journal of the American Chemical Society” 2005, nr 127, s. 4530-4537;

C. Bleiholder, R. Gleiter, D.B. Werz, H. Köppel, *Theoretical Investigations on Heteronuclear Chalcogen-Chalcogen Interactions - On the Nature of Weak Bonds Between Chalcogen Centers*, „Inorganic chemistry” 2007, nr 46, s. 2249-2260;

J. Wu, J. Zhang, Z. Wang, W. Cao, *Theoretical investigations of the nature of interaction of ClF with HF, H2O, and NH3*, „Journal of Chemical Theory and Computation” 2007, nr 3, s. 95-102;

(Symmetry-Adapted Perturbation Theory), czyli Teorii Zaburzeń Adaptowanej Symetrii

32

Ogólnie rzecz ujmując rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii pozwala na wyznaczenie sumy składowych energii oddziaływania oraz poprawek do energii rosnącego rzędu przedstawionych w poniższym równaniu:

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(10)} + E_{\text{ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{exch-ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + {}^t E_{\text{ind}}^{(22)} + {}^t E_{\text{exch-ind}}^{(22)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} + \varepsilon_{\text{exch}}^{(1)}(\text{CCSD}) + \varepsilon_{\text{disp}}^{(2)} + \delta E_{\text{int,resp}}^{\text{HF}} \quad (3)$$

Pogrupowanie poszczególnych składowych dekompozycji energii pozwala otrzymać komponenty o znaczeniu fizycznym³³, dzięki którym można określić charakter badanych wiązań.

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{elst}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{exch}} + \delta E_{\text{int,resp}}^{\text{HF}} \quad (4)$$

$$E_{\text{elst}} = E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} \quad (5)$$

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{ind}}^{(22)} \quad (6)$$

$$E_{\text{disp}} = E_{\text{disp}}^{(20)} + \varepsilon_{\text{disp}}^{(2)} \quad (7)$$

$$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} = E_{\text{exch}}^{(10)} + E_{\text{exch-ind,resp}}^{(20)} + {}^t E_{\text{exch-ind}}^{(22)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} + \varepsilon_{\text{exch}}^{(1)}(\text{CCSD}) \quad (8)$$

Wkład elektrostatyczny oddaje columbowski oddziaływanie cząsteczek obdarzonych ładunkiem. Wkład indukcyjny to oddziaływanie typu dipol-dipol indukowany, czyli oddziaływanie wydukowanego momentu dipolowego jednej cząsteczki przez trwałe moment dipolowy drugiej cząsteczki. Dyspersyjna składowa energii to interakcja chwilowych momentów dipolowych oddziałujących cząsteczek. Energia wymienna odzwierciedla natomiast efekty wynikające z działania sił odpychania walencyjnego związanego z zakazem Pauliego.

Składowa energii oddziaływania oznaczona jako $\delta E_{\text{int,resp}}^{\text{HF}}$ zawiera poprawki do wkładów indukcyjnego oraz wymiennie-indukcyjnego rzędów wyższych niż drugi.

K.S. Thanthiriwatte, E.G. Hohenstein, L.A. Burns, C.D. Sherrill, *Assessment of the Performance of DFT and DFT-D Methods for Describing Distance Dependence of Hydrogen-Bonded Interaction*, „Journal of Chemical Theory and Computation” 2011, nr 7, s. 88-96.

³² B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz, *Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes*, „Chemical Reviews” 1994, nr 94 (7), s. 1887-1930; R. Bukowski, W. Cencek, P. Jankowski, M. Jeziorska, B. Jeziorski, S.A. Kucharski, V.F. Lotrich, A.J. Misquitta, R. Moszyński, K. Patkowski, R. Podesszwa, S. Rybak, K. Szalewicz, H.L. Williams, R.J. Wheatley, P.E.S. Wormer, P.S. Żuchowski, SAPT2008: An *Ab Initio* Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies. Sequential and Parallel Versions. 2009. User's Guide, Revision SAPT2008.2.

³³ E.C. Lee, B.H. Hong, J.Y. Lee, J.C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K.S. Kim, *Substituent Effects on the Edge-to-Face Aromatic Interaction*, „Journal of the American Chemical Society” 2005, nr 127, s. 4530-4537.

3.1. Charakterystyka CAHB w ujęciu SAPT

Dekompozycja energii na składowe o znaczeniu fizycznym daje większe możliwości interpretacyjne otrzymywanych parametrów energetycznych wiązań. Jest pomocna na przykład przy określaniu charakteru wiązań na podstawie wielkości poszczególnych wkładów energetycznych. Na przykład wielkość ładunku elektrostatycznego zgromadzonego między oddziałującymi atomami, jako rezultat nakładania się powłok elektronowych jest miarą kowalencyjności wiązania, odwzorowaną przez indukcyjny wkład do energii oddziaływania. Wkład ten odpowiada za wymianę gęstości elektronowej w układzie.

Przy użyciu schematu opisanego w poprzednim rozdziale dokonano dekompozycji energii oddziaływania dla wszystkich analizowanych wiązań wodorowych, to jest różnych wiązań CAHB typu $N-H\cdots Cl$, $P-H\cdots Cl$ oraz $N-H\cdots Br$ ³⁴.

W przypadku wiązań typu $N-H\cdots Cl$ zauważono, że w obojętnych mostkach wodorowych dominującym wkładem do energii interakcji jest składowa dyspersyjna. W przypadku CAHB(+) największy udział ma wkład indukcyjny, co szczególnie uwidacznia się w przypadku geometrii równowagowej tego układu. Zaś wkład elektrostatyczny dominuje w przypadku układu CAHB(+/-), co nie jest zaskoczeniem, oraz układzie CAHB(-) w którym to w geometrii równowagowej obserwujemy duży udział wkładu indukcyjnego. Z niedużymi odstępstwami sytuacja podobnie wygląda w przypadku wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu $P-H\cdots Cl$ oraz $N-H\cdots Br$ ³⁵.

O wiele ciekawszym aspektem omawianych badań jest skorelowanie składowych dekompozycji energii oddziaływania z parametrami QTAIM.

Otrzymane składowe energii przedstawiono jako funkcje długości mostka wodorowego $H\cdots X$. Zabieg ten pozwolił na porównanie wkładów do energii oddziaływania z gęstością elektronową mierzoną w punktach krytycznych wiązań wodorowych. Na Rysunkach 4-6 przedstawiono zależności pomiędzy składowymi energii oddziaływania o charakterze przyciągającym (tj. energią elektrostatyczną, indukcyjną i dyspersyjną), a gęstością elektronową (ρ_{BCP}) otrzymane dla wiązań typu $N-H\cdots Cl$. Wszystkie te funkcje wykazują liniowość w ograniczonym zakresie począwszy od wysokich wartości ρ_{BCP} (odpowiadających krótkim kontaktom $H\dots Cl$) przez niższe wartości ρ_{BCP} (odpowiadających dłuższym kontaktom $H\dots Cl$). Liniowy charakter zostaje utracony dla bardzo małych wartości ρ_{BCP} gdzie składowe energii zbiegają do zera znacznie szybciej. W przypadku indukcyjnego i dyspersyjnego wkładu do energii jest to trudne do zaobserwowania, jednak obecność wyrazu wolnego w liniowych równaniach tych zależności jest tego dowodem.

Znacznie bardziej ograniczony zakres liniowości obserwujemy dla zależności energii elektrostatycznej od gęstości elektronowej. W przypadku wiązania CAHB(+/-) typu $N-H\cdots Cl$ o pewnej liniowości można mówić w ograniczonym przedziale długości

³⁴ B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak, , *Electron Density Characteristics in Bond Critical Point (QTAIM) versus Interaction Energy Components (SAPT): The Case of Charge-Assisted Hydrogen Bonding*, „Journal of Physical Chemistry A” 2012, nr 116, s. 452-459.

³⁵ Ibidem.

kontaktu H...Cl (od 1,75 do 2,5 Å). Zatem gęstość elektronowa nie odzwierciedla bezpośrednio wielkości elektrostatycznego wkładu do energii oddziaływania.

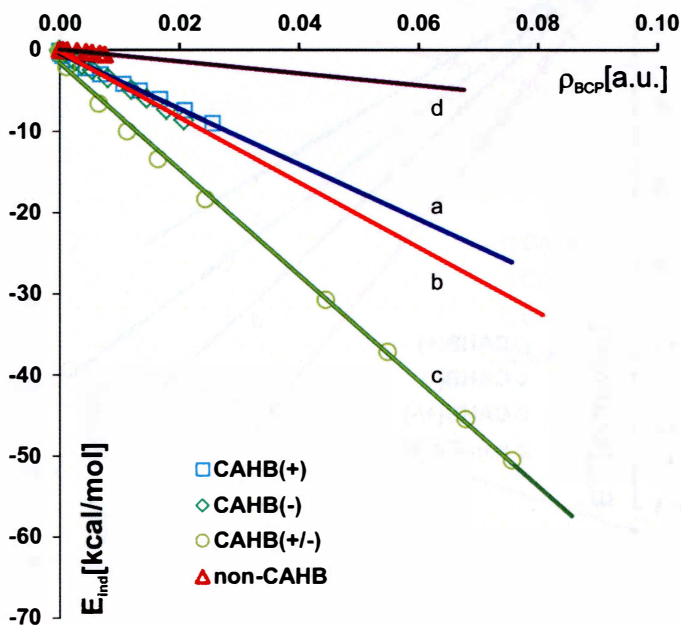
Rysunek 4. Indukcyjna składowa energii oddziaływania wiązań wodorowych CAHB typu N-H...Cl jako funkcja gęstości elektronowej ρ_{BCP} . Przedstawione wykresy zaczynają się od długości równowagowych mostków wodorowych. Proste opisane są następującymi równaniami:

(a) $E_{ind} = -339,883(6,956)\rho_{BCP} - 0,453(0,077)$ $R^2=0,995$;

(b) $E_{ind} = -400,431(5,010)\rho_{BCP} - 0,242(0,053)$ $R^2=0,997$;

(c) $E_{ind} = -651,950(10,113)\rho_{BCP} - 1,613(0,390)$ $R^2=0,998$;

(d) $E_{ind} = -72,665(4,444)\rho_{BCP} + 0,028(0,018)$ $R^2=0,971$



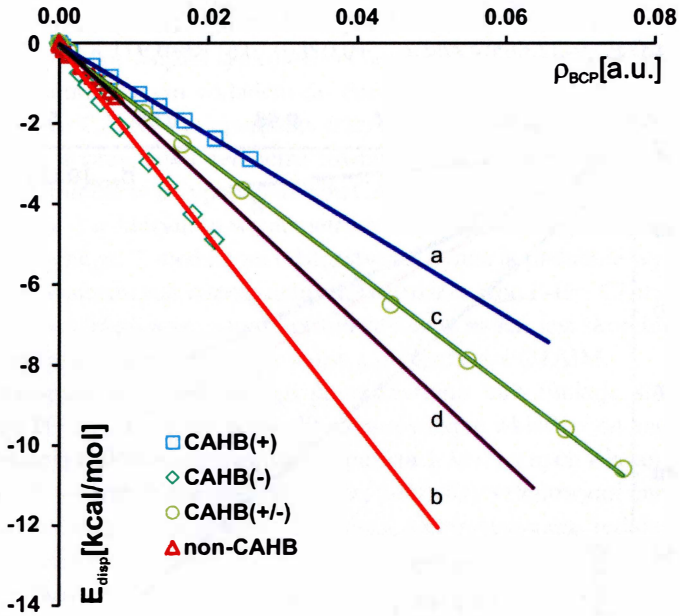
Rysunek 5. Dyspersyjna składowa energii oddziaływania wiązań wodorowych CAHB typu N-H...Cl jako funkcja gęstości elektronowej ρ_{BCP} . Przedstawione wykresy zaczynają się od długości równowagowych mostków wodorowych. Proste opisane są następującymi równaniami:

(a) $E_{disp} = -112,495(0,923)\rho_{BCP} - 0,044(0,010)$ $R^2=0,999$,

(b) $E_{disp} = -235,121(3,323)\rho_{BCP} - 0,097(0,035)$ $R^2=0,998$;

(c) $E_{disp} = -140,583(1,199)\rho_{BCP} - 0,105(0,046)$ $R^2=0,999$,

(d) $E_{disp} = -173,082(2,861)\rho_{BCP} + 0,040(0,012)$ $R^2=0,998$



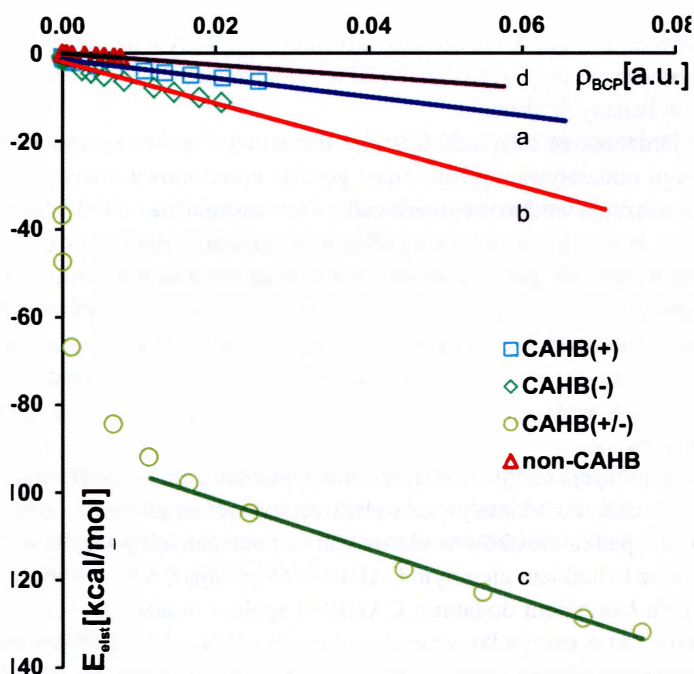
Rysunek 6. Elektrostatyczna składowa energii oddziaływania wiązań wodorowych CAHB typu N-H...Cl jako funkcja gęstości elektronowej ρ_{BCP} . Przedstawione wykresy zaczynają się od długości równowagowych mostków wodorowych. Proste opisane są następującymi równaniami:

(a) $E_{elst} = -213,119(13,332)\rho_{BCP} - 1,434(0,149)$ $R^2=0,955$;

(b) $E_{elst} = -472,539(30,196)\rho_{BCP} - 2,011(0,319)$ $R^2=0,965$;

(c) $E_{elst} = -571,915(32,516)\rho_{BCP} - 90,264(1,688)$ $R^2=0,987$;

(d) $E_{elst} = -130,684(2,445)\rho_{BCP} - 0,040(0,010)$ $R^2=0,997$



W kolejnym etapie badań sprawdzono jak sytuacja wygląda dla atomów pokrewnych, czyli słabszej protono-donorowej grupy P-H niż N-H oraz słabszego akceptora protonu Br niż Cl.

Wnioski wyciągnięte dla mostków typu N-H...Cl znalazły potwierdzenie oraz umocniły się w analizie wykonanej dla mostków typu P-H...Cl oraz N-H...Br. W przypadku tych dwóch typów mostków, również można mówić o liniowych zależnościach między gęstością elektronową oraz indukcyjnym i dyspersyjnym wkładem do energii oddziaływania. Nie zaobserwowano natomiast wyraźnej relacji między gęstością elektronową a elektrostatycznym wkładem do energii oddziaływania.

4. Podsumowanie

Powyższy artykuł zawiera krótką charakterystykę wiązania wodorowego ze szczególnym uwzględnieniem wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem. Przybliża czytelnikowi teorię QTAIM oraz SAPT jako jedne z najbardziej zaawansowanych w chemii obliczeniowej metod stosowanych do opisu oddziaływań międzymolekularnych. Podsumowuje również wyniki teoretycznych badań dotyczących wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem typu $D-H \cdots X$, gdzie $D=N, P$ oraz $X=Cl, Br$ do których analizy wykorzystano teorię QTAIM oraz SAPT. Najważniejsze wnioski płynące z tej analizy wymieniono poniżej.

Właściwości takie jak: energia oddziaływania i jej składowe oraz gęstość elektronowa mierzona w punktach krytycznych wiązań przedstawiono jako funkcję długości kontaktu $H \cdots X$. W ten sposób określono jaki wpływ na energetyczne i topologiczne parametry międzycząsteczkowych wiązań wodorowych ma obecność ładunku formalnego w badanych układach.

Stwierdzono, że obecność ładunku formalnego w istotny sposób wpływa na wartość energii oddziaływania. Natomiast gęstość elektronowa mierzona w punktach krytycznych wiązania wodorowego jest całkowicie niezależna od ładunku formalnego. Wydaje się ona być całkowicie własnością obszaru między oddziałującymi atomami. Zatem w sytuacji, gdy odległość między atomami zaangażowanymi w wiązanie wodorowe jest poddana wpływowi zewnętrznych efektów (np. upakowanie w kryształ), gęstość elektronowa oraz inne parametry QTAIM niekoniecznie bezpośrednio odzwierciedlają energię oddziaływania. Należy brać to pod uwagę, kiedy wyznaczamy energię wiązania w oparciu o eksperymentalne parametry mierzone w punktach krytycznych wiązań.

Dekompozycja energii oddziaływania wykonana dla wszystkich układów modelowych wykazała, że oddziaływania elektrostatyczne są głównymi siłami przyciągającymi w przypadku mostków wodorowych wspomaganych podwójnym ładunkiem CAHB(+/-) oraz ładunkiem ujemnym CAHB(-). Decydującą rolę w stabilizacji wiązań wspomaganych ładunkiem dodatnim CAHB(+) spełnia indukcyjny wkład do energii oddziaływania. Zaś w przypadku neutralnego mostka $H_3N \cdots HCl$, pozbawionego ładunku formalnego (*non-charge-assisted*), najistotniejszy jest dyspersyjny wkład do energii oddziaływania.

Parametry topologiczne QTAIM zestawiono z wynikami uzyskanymi z dekompozycji energii oddziaływania w ujęciu teorii SAPT. Wykazano istnienie liniowych zależności między gęstością elektronową (mierzoną w BCP wiązania) a indukcyjnym i dyspersyjnym wkładem energii oddziaływania. Natomiast zależność między gęstością elektronową a elektrostatycznym wkładem energii oddziaływania nie wykazuje liniowego charakteru.

Bibliografia

Wydawnictwa zwarte:

1. Bader R.F.W., *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, 1994.
2. Desiraju G. R., Steiner T., *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press, New York, 1999.
3. Gilli G., Gilli P., *The Nature of Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 2010.
4. Jeffrey G. A., *An introduction to hydrogen bonding. Topics in Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1997.
5. Pauling C.L., *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
6. Piela L., *Idee Chemii Kwantowej*, PWN S.A., Warszawa, 2003.
7. Popelier P., *Atoms in Molecules. An Introduction*, Pearson Education Limited, Prentice Hall, 2000.
8. Nishio M., Hirota M., Umezawa Y., *The CH/ π Interaction, Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998
9. Scheiner S., *Hydrogen bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997.
10. S. Scheiner, *Intermolecular Interactions – From Van der Waals to Strongly Bound Complexes*, Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1997.
11. Bukowski R., Cencek W., Jankowski P., Jeziorska M., Jeziorski B., Kucharski S.A., Lotrich V.F., Misquitta A.J., R. Moszyński, Patkowski K., Podeszwa R., Rybak S., Szalewicz K., Williams H.L., Wheatley R.J., Wormer P.E.S., Żuchowski P.S., SAPT2008: An *Ab Initio* Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculations of Intermolecular Interaction Energies. Sequential and Parallel Versions. 2009. User's Guide, Revision SAPT2008.2

Wydawnictwa ciągłe:

1. Aakerøy Ch.B, Beatty A.M., Lorimer K.R., *Charge-assisted hydrogen bonds and halogen-halogen interactions in organic salts: Benzylammonium benzoates and pentafluorobenzoates*, „Structural Chemistry” 1999, nr 10, s. 229-242.
2. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J., *Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)*, „Pure and Applied Chemistry” 2011, 83, 1619-1636.
3. Bader R.F.W., *A Model for the Hydrogen Bond and Proton Transfer Reactions*, „Canadian Journal of Chemistry” 1964, nr 42, s. 1822-1834.
4. Bankiewicz B., Matczak P., Palusiak M., *Electron Density Characteristics in Bond Critical Point (QTAIM) versus Interaction Energy Components (SAPT): The Case of Charge-Assisted Hydrogen Bonding*, „Journal of Physical Chemistry A” 2012, nr 116, s. 452-459.

5. Bankiewicz B., Palusiak M., *Does electron density in bond critical point reflect the formal charge distribution in H-bridges? The case of charge-assisted hydrogen bonds (CAHBs)*, „Computational & Teoretical Chemistry” 2011, nr 966, s. 113-119.
6. Bleiholder C., Gleiter R., Werz D.B., Köppel H., *Theoretical Investigations on Heteronuclear Chalcogen-Chalcogen Interactions - On the Nature of Weak Bonds Between Chalcogen Centers*, „Inorganic chemistry” 2007, nr 46, s. 2249-2260.
7. Boys S.F., Bernardi F., *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, „Molecular Physics” 1970, nr 19(4), s. 553-566.
8. Braga D., Draper S.M., Champeil E., Grepioni F., *Inorganic-organometallic crystal synthesis. The role of charge-assisted C-H...O and C-H...Cl hydrogen bonds in crystalline $[(\eta^5-C_5H_5)_2Co][H_2PO_4] \cdot 3H_2O$ and $[(\eta^6-C_6H_5Me)_2Cr][Cl]$* , „Journal of Organometallic Chemistry” 1999, nr 573, s. 73-77.
9. Braga D., Grepioni F., *Intermolecular interactions in nonorganic crystal engineering*, „Accounts of chemical research” 2000, nr 33, s. 601-608.
10. Braga D., Grepioni F., Desiraju G. R., *Crystal Engineering and Organometallic Architecture*, „Chemical Reviews” 1998, nr 98, s. 1375-1405.
11. Braga D., L. Maini, F. Grepioni, A. De Cian, O. Félix, J. Fischer, M.W. Hosseini, *Charge-assisted N-H⁽⁺⁾...O⁽⁻⁾ and O-H...O⁽⁻⁾ hydrogen bonds control the supramolecular aggregation of ferrocenedicarboxylic acid and bis-amidines*, „New Journal of Chemistry” 2000, nr 24, s. 547-553.
12. G. R. Desiraju, *Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders*, „Accounts of chemical research” 2002, nr 35, s. 565-573.
13. J.A. Gerlt, M. M. Kreevoy, W.W. Cleland, P.A. Frey, *Understanding enzymic catalysis: The importance of short, strong hydrogen bonds*, „Chemistry & Biology” 1997, nr 4, s.259-267.
14. Gilli G., Bellucci F. Ferretti V., Bertolas V., *Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β -diketone fragment*, „Journal of the American Chemical Society” 1989, nr 111, s. 1023-1028.
15. Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G., *Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond. Study of the O-H...O system by crystal structure correlation methods*, „Journal of the American Chemical Society” 1994, nr 116, s. 909-915.
16. Gilli G., Gilli P., *Towards an unified hydrogen-bond theory*, „Journal of Molecular Structure” 2000, nr 552, s. 1-15.
17. Grabowski S.J., *Hydrogen Bonds with π and σ Electrons as the Multicenter Proton Acceptors: High Level ab Initio Calculations*, „Journal of Physical Chemistry A” 2007, nr 111, s. 3387-3393.
18. Grabowski S.J., *π -H...O Hydrogen Bonds: Multicenter Covalent π -H Interaction Acts as the Proton-Donating System*, „Journal of Physical Chemistry A” 2007, nr 111, s. 13537-13543.
19. S.J. Grabowski, *Theoretical studies of strong hydrogen bonds*, „Annual Reports Section C” 2006, nr 102, s. 131-165.
20. Grabowski S. J., *What Is the Covalency of Hydrogen Bonding?*, „Chemical Reviews” 2011, nr 111(4), s. 2597-2625.



21. Grabowski S.J., Sokalski W.A., Dyguda E., Leszczynski J., *Quantitative Classification of Covalent and Noncovalent H-bonds*, „Journal of Physical Chemistry B” 2006, nr 110, s. 6444-6446.
22. Grabowski S.J., Sokalski W.A., Leszczynski J., *Nature of X-H⁺...⁻H-Y dihydrogen bonds and X-H... σ interaction*, „Journal of Physical Chemistry A” 2004, nr 108, s. 5823-5830.
23. Grepioni F., Cojazzi G., Draper S.M., Scully N., Braga D., *Crystal forms of hexafluorophosphate organometallic salts and the and the Importance of Charge-Assisted C-H...F Hydrogen Bonds*, „Organometallics” 1998, nr 17, s. 296-307.
24. Hobza P., Havla Z., *Counterpoise-corrected potential energy surfaces of simple H-bonded systems*, „Theoretical Chemistry Accounts” 1998, nr 99, s. 372-377.
25. Hobza P., Selzle H.J., Schlag E.W., *Potential energy surface for the benzene dimer. Results of ab initio CCSD(T) calculations show two nearly isoenergetic structures: T-shaped and parallel-displaced*, „Journal of Physical Chemistry” 1996, nr 100, s. 18790-18794.
26. Hobza P., Selzle H.J., Schlag E.W., *Structure and Properties of Benzene-Containing Molecular Clusters: Nonempirical ab Initio Calculations and Experiments*, „Chemical Reviews” 1994, nr 94, s. 1767-1785.
27. Jabłoński M., *Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. Przegląd wyników teoretycznych*, „Wiadomości Chemiczne” 2004, nr 58 (7-8), s. 511-534.
28. Jeziorski B., Moszyński R., Szalewicz K., *Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes*, „Chemical Reviews” 1994, nr 94 (7), s. 1887-1930.
29. Koch U., Popelier P., *Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density*, „Journal of Chemical Physics” 1995, nr 99, s. 9747.
30. Lee E.C., Hong B.H., Lee J.Y., Kim J.C., D. Kim., Kim Y., Tarakeshwar P., Kim K.S., *Substituent Effects on the Edge-to-Face Aromatic Interaction*, „Journal of the American Chemical Society” 2005, nr 127, s. 4530-4537.
31. Liu B., McLean A.D., *Accurate calculation of the attractive interaction of two ground state helium atoms*, „Journal of Chemical Physics” 1973, nr 59, s. 4557-4558.
32. Nernst W., *Verteilung eines Stoes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum*, „Zeitschrift für Physikalische Chemie” 1891, 8, 110-139.
33. Palusiak M., Janowska I., Zakrzewski J., Grabowski S.J., *Charge-assisted N-H...I and C-H...I hydrogen bonding in (1R,2S)-1-(ferrocenylmethyl)-2-(methoxymethyl)pyrrolidinium iodide*, „Acta Crystallographica Section C” 2005, C61, s. m55-m57.
34. Parthasarathi R., Subramanian V., Santhiyamurthy N., *Hydrogen Bonding without Borders: An Atoms-in-Molecules Perspective*, „Journal of Physical Chemistry A” 2006, nr 110, s. 3349-3351.
35. Pendás A.M., Blanco M.A., Francisco E., *The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture*, „Journal of Chemical Physics” 2006, 125, 184112-184131.
36. Perrin C.L., Nielson J. B., *“Strong” Hydrogen Bonds in Chemistry and Biology*, „Annual Review of Physical Chemistry” 1997, nr 48, s. 511-544.



37. Rozas I., Alkorta I., Elguero J., *Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors*, „Journal of the American Chemical Society” 2000, nr 122, s. 11154-11161.
38. Simon S., Duran M., Dannenberg J.J., *How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimmers*, „Journal of Chemical Physics” 1996, nr 105(24), s. 11024-11031
39. Sobczyk L., Grabowski S. J., Krygowski T. M., *Interrelation between H-bond and Pi-electron delocalization*. „Chemical Reviews” 2005, nr 105, s. 3513-3560.
40. Suttor D.J., *Evidence for the existence of C-H...O hydrogen bonds in crystals*, „Journal of the Chemical Society (Resumed)” 1963, s. 1105-1110.
41. Taylor R., Kennard O., *Crystallographic evidence for the existence of C-H...O, C-H...N and C-H...Cl hydrogen bonds*, „Journal of the American Chemical Society” 1982, 104, 5063-5070.
42. Thanthiriwatte K.S., Hohenstein E.G., Burns L.A., Sherrill C.D., *Assessment of the Performance of DFT and DFT-D Methods for Describing Distance Dependence of Hydrogen-Bonded Interaction*, „Journal of Chemical Theory and Computation” 2011, nr 7, s. 88-96.
43. Wu J., Zhang J., Wang Z., Cao W., *Theoretical investigations of the nature of interaction of ClF with HF, H₂O, and NH₃*, „Journal of Chemical Theory and Computation” 2007, nr 3, s. 95-102.