

dr inż. Halina Szatyłowicz  
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
Zakład Chemii Fizycznej

### **Strukturalne konsekwencje wiązania wodorowego w asocjatach z udziałem pochodnych aniliny, fenolu i pirydyny**

Rola wiązania wodorowego w tworzeniu nowych, specyficznych form materii jest przedmiotem zainteresowania zarówno współczesnej chemii fizycznej oraz dziedzin pokrewnych, takich jak biochemia, biofizyka, nauka o materiałach i innych.

Różnorodność oddziaływań związanych z wiązaniem wodorowym wymaga sformułowania najogólniejszej jego definicji, obejmującej wszystkie przypadki, gdyż w literaturze znaleźć można ich kilkadziesiąt.<sup>1</sup> Zgodnie z zaleceniem IUPAC<sup>2</sup> „wiązanie wodorowe jest to oddziaływanie przyciągające pomiędzy wodorem grupy X–H a atomem lub grupą atomów Y, prowadzące do zmian charakterystycznych dla utworzenia wiązania; X–H i Y mogą należeć do tej samej cząsteczki lub do różnych cząsteczek.”<sup>3</sup>

Najnowsze prace dotyczące wiązań wodorowych nie tylko wykorzystują spektakularny rozwój aparatury badawczej i metod wyznaczania struktury krystalicznej, ale również sięgają coraz częściej do obliczeń kwantowo-mechanicznych. Pozwala to na ustalenie szeregu nieobserwowanych uprzednio korelacji.

Najczęściej obiektami badań teoretycznych są równowagowe układy z wiązaniem wodorowym. W tym przypadku uzyskane wyniki obliczeń można porównać z danymi doświadczalnymi. Ważną grupę stanowią badania symulacyjne, zarówno dotyczące układów równowagowych (np. badania efektu kooperacji) jak i nierównowagowych. Przykładem badań nierównowagowych jest określenie wpływu zmiany mocy wiązania wodorowego, symulowanej zmianą jego długości, na geometrię kompleksu. Istotny jest tu wybór odpowiedniego poziomu obliczeń, czyli metody i bazy orbitali atomowych (nazywanej skrótowo bazą funkcyjną), szczególnie w przypadku słabych oddziaływań. Najczęściej stosowane są MP2 – metoda rachunku zaburzeń drugiego rzędu Møllera–Plesseta, oraz metody oparte na teorii funkcjonału gęstości, na przykład B3LYP – trójparametrowy funkcjonał hybrydowy zaproponowany przez Becke z członem korelacyjnym Lee–Yang–Parra. Ważnym argumentem przy doborze metody jest także wielkość badanego kompleksu, co związane jest z kosztem wykonywanych obliczeń.

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje nie tylko „zaburzenie” obejmujące atomy donora i akceptora protonu, ale również może wpływać na strukturę obszarów cząsteczki bardziej oddalonych od centrum wiązania. Upraszczając, można więc wyróżnić tzw. efekty bliskiego i dalekiego zasięgu. Prześledzenie tego typu efektów umożliwi badanie układów z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym *para*-podstawionych pochodnych aniliny, fenolu i pirydyny. We wszystkich tych przypadkach można stosunkowo łatwo porównać wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązanie wodorowe) i wewnątrzcząsteczkowych (wpływ podstawnika) na strukturę cząsteczki. W cząsteczce

---

<sup>1</sup> Interesujący tekst E. Arunana dotyczący tego problemu (Definitions of hydrogen bond) znajduje się na stronie <http://ipc.iisc.ernet.in/~Earunan/iupac/>. Autor zebrał definicje wiązania wodorowego podane w podręcznikach akademickich i artykułach naukowych, i krytycznie je omówił.

<sup>2</sup> W 2004 r. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej powołała grupę roboczą, której głównym zadaniem było sformułowanie definicji wiązania wodorowego: Categorizing Hydrogen Bonding and other Intermolecular Interactions. <http://www.iupac.org/web/ins/2004-026-2-100>

<sup>3</sup> Arunan E. Hydrogen bonding and other molecular interaction. *Current Science* **2007**, 92, 17–18.

pirydyny atom azotu uczestniczący w oddziaływaniach jest częścią składową pierścienia aromatycznego. Możliwe jest więc śledzenie przeniesienia efektu powstania wiązania wodorowego bezpośrednio do pierścienia.

Analiza wyników obliczeń układów  $\text{PhNH}^- \dots \text{HF}$ ,  $\text{PhNH}_2 \dots \text{F}^-$ ,  $\text{PhNH}_2 \dots \text{HF}$  o zmiennej energii oddziaływań, przeprowadzona przy zastosowaniu teorii AIM, potwierdza wiarygodność wyników symulacji oddziaływań. Ujemne wartości gęstości całkowitej energii elektronowej w punkcie krytycznym wiązania w przypadku wiązań wodorowych,  $d_{\text{H} \dots \text{B}}$ , krótszych niż 1.8 Å wskazują na częściowo kowalencyjny ich charakter. Wyniki dekompozycji energii oddziaływań metodą SAPT pozwoliły na identyfikację następujących oddziaływań jako głównych elementów składowych, o znaczeniu fizycznym: (i) elektrostatycznych, (ii) indukcyjnych, (iii) wymiennych i (iv) wymiennie-indukcyjnych. Wkład dwóch pierwszych udziałów zależy od sumarycznego ładunku kompleksu. W układach obdarzonych ładunkiem wartość bezwzględna energii oddziaływań elektrostatycznych jest większa niż dla asocjatów neutralnych, w całym zakresie badanych długości wiązań wodorowych. Natomiast oddziaływania indukcyjne umożliwiają rozróżnienie pomiędzy układami neutralnymi i obdarzonymi ładunkiem tylko w przypadku słabszych wiązań wodorowych. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody analizy populacyjnej NBO potwierdzają zmiany hybrydyzacji orbitali atomu azotu, będącego donorem lub akceptorem protonu, spowodowane wzrostem mocy oddziaływań. Co więcej, są elegancką ilustracją zgodności z regułą Benta-Walsha wpływu wiązania wodorowego na dalsze obszary kompleksu.

Typ oddziaływań w kompleksach z wiązaniem wodorowym i ich moc zależy od natury, liczby i pozycji podstawnika w pierścieniu. Zmiana mocy wiązania wodorowego, symulowana poprzez zmianę odległości atomów donora i akceptora, odzwierciedla się w różnych właściwościach układu.

Moc oddziaływań wpływa na geometrię wiązania wodorowego, elektroujemność grup  $\text{O}^-/\text{OH}$  i  $\text{NH}/\text{NH}_2/\text{NH}_3^+$ , przesunięcie chemiczne  $^1\text{H-NMR}$  protonu uczestniczącego w oddziaływaniach, kształt grupy aminowej, *etc.* Kierunek zmian zależy od typu wiązania wodorowego, czyli roli atomu azotu/tlenu w wiązaniu wodorowym – donor czy też akceptor protonu.

W asocjatach pochodnych fenolu i aniliny przekazanie efektu wiązania wodorowego do pierścienia jest zgodne z regułą Benta-Walsha. W przypadku kompleksów z wiązaniem wodorowym podstawionych pirydyn i kationu pirydyniowego obserwuje się niewielką zmianę długości wiązań w pierścieniu oraz istotną zmianę kątów. Wartość kąta przy azocie może być wskaźnikiem położenia protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym ( $\text{N} \dots \text{H}$ ,  $\text{NH} \dots$ ).

Wiązanie wodorowe zmienia również właściwości pierścienia, np. delokalizację  $\pi$ -elektronową (indeksy aromatyczności HOMA, NICS).

Rozległość zmian w cząsteczce spowodowana jej uczestnictwem w tworzeniu układu z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym może być bardzo duża – obserwuje się zarówno efekty bliskiego jak i dalekiego zasięgu. Uzyskane korelacje, na przykład parametrów strukturalnych, na podstawie wyników modelowania układów o zmiennej sile oddziaływań są zgodne z otrzymanymi rezultatami obliczeń kompleksów równowagowych, czyli pełnej optymalizacji badanych asocjatów. Porównanie wyników obliczeń, dla fazy gazowej, z wynikami analizy doświadczalnych danych strukturalnych, dla faz krystalicznych, kompleksów z wiązaniem wodorowym pochodnych aniliny, fenolu i pirydyny w pełni potwierdziło zasadność zastosowanej metody symulacji.