

Teoretyczny opis oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych z udziałem wiązania wodorkowego

Autoreferat w języku polskim Załącznik nr 2

Dr Mirosław Jabłoński

Zakład Chemii Kwantowej Wydział Chemii Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń Polska Tel.: +48 (56) 611 4695 E-mail: teojab@chem.umk.pl

Spis treści

Au	toreferat	1
1	Imię i nazwisko	1
2	Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	1
3	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	1
4	Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z ustawy	1
	4.1) Tytuł osiągnięcia naukowego	1
	4.2) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe	2
	4.3) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników	3
	4.3.1) Wprowadzenie	3
	4.3.2) Przedmiot przedstawionych badań	4
	4.3.3) Osiągnięte wyniki	5
5	Plany badawcze	34
	5.1) CIHB z ciężkimi atomami X i Y \ldots	34
	5.2) Wpływ obecności dużych podstawników organicznych na właściwości ukła-	
	dów z CIHB	35
	5.3) CIHB do karbenowego atomu węgla	35
	5.4) CIHB do pochodnych jonu CR_3^+	35
	5.5) Wyznaczanie dokładnych wartości eksperymentalnie mierzalnych parame-	
	trów charakteryzujących układy z CIHB	35
6	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	36
	6.1) Badania wchodzące w skład rozprawy doktorskiej . \ldots \ldots \ldots \ldots	36
	6.2)Badania po doktoracie niewchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej	37
	$6.2.1)\mathrm{Dwuwalencyjny}$ atom węgla jako akceptor protonu $\hdots\dots\dots\dots\dots$	37
	6.2.2)Wpływ ograniczenia przestrzennego na energię wiązania wodorowego	37
	$6.2.3){\rm Wpływ}$ bazy funkcyjnej na wartości parametrów QTAIM	38
	$6.2.4) {\rm Dowody}$ istnienia niewiążących oddziaływań Y \cdots Y oraz X $\cdots {\rm O}$.	38
В	ibliografia	41

Autoreferat

1 Imię i nazwisko

Mirosław Jabłoński

2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2000 – Dyplom magistra chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika Tytuł pracy: *Enaminoketony: teoretyczne badania dynamiki wewnątrzmolekularnej w układzie modelowym 3-aminoakroleiny* (promotor: prof. A. J. Sadlej, recenzent: prof. P. Malinowski)

2007 – Stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii nadany uchwałą Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika z dnia 12.12.2007.
Tytuł rozprawy: Właściwe i niewłaściwe wiązania wodorowe (promotor: prof. A. J. Sadlej, recenzenci: prof. S. J. Grabowski, prof. A. Koll)

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

 ${\bf 2000-2011}\,$ Asystent naukowo-dydaktyczny, Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Od 2011 Adiunkt naukowo-dydaktyczny, Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

4 Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy

Cykl publikacji powiązanych tematycznieⁱ.

4.1) Tytuł osiągnięcia naukowego

"Teoretyczny opis oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych z udziałem wiązania wodorkowego"

ⁱ W rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

4.2) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

Odnośniki do prac z cyklu stanowiącego osiągnięcie naukowe opatrzone zostały przedrostkiem **H**. Dla wszystkich cytowanych prac podano wartości wskaźnika Impact Factor (IF) czasopism, w których się ukazały (według Journal Citation Reports), zgodnie z rokiem opublikowania.

Sumaryczny wskaźnik IF dla prac z cyklu habilitacyjnego (H1-H15) wynosi 33,414, co daje średnią wartość wskaźnika na artykuł równą 2,228. Ilość samodzielnych prac w cyklu wynosi 12.

- H1 M. Jabłoński⊠, "Binding of X-H to the lone-pair vacancy: Charge-inverted hydrogen bond", Chem. Phys. Lett. 2009, 477, 374-376 (IF: 2.291). DOI: 10.1016/j.cplett. 2009.07.009
- H2 M. Jabłoński⊠, "Theoretical insight into the nature of the intermolecular charge-inverted hydrogen bond", Comput. Theor. Chem. 2012, 998, 39–45 (IF: 1.139). DOI: 10.1016/j.comptc.2012.05.023
 Numer specjalny "Non-covalent interactions and hydrogen bonding: commonalities and differences"
- H3 M. Jabłoński[⊠] i W. A. Sokalski, "Physical nature of interactions in charge-inverted hydrogen bonds", *Chem. Phys. Lett.* 2012, 552, 156–161 (IF: 2.145). DOI: 10.1016/ j.cplett.2012.09.061
- H4 S. Yourdkhani i M. Jabłoński⊠, "Revealing the Physical Nature and the Strength of Charge-Inverted Hydrogen Bonds by SAPT(DFT), MP2, SCS-MP2, MP2C, and CCSD(T) Methods", J. Comput. Chem. 2017, 38, 773–780 (IF: 3.229). DOI: 10.1002/jcc.24739
- H5 M. Jabłoński⊠, "Intramolecular charge-inverted hydrogen bond", J. Mol. Struct.: THEOCHEM 2010, 948, 21-24 (IF: 1.288). DOI: 10.1016/j.theochem.2010.02.013
- H6 M. Jabłoński⊠, "Full vs. constrain geometry optimization in the open-closed method in estimating the energy of intramolecular charge-inverted hydrogen bonds", Chem. Phys. 2010, 376, 76–83 (IF: 2.017). DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.08.005
- H7 M. Jabłoński⊠, "Strength of Si-H···B charge-inverted hydrogen bonds in 1-silacyclopent-2-enes and 1-silacyclohex-2-enes", Struct. Chem. 2017, (IF: 1.582). DOI: 10.1007/ s11224-017-0939-6
- H8 M. Jabłoński⊠, "Charge-inverted hydrogen bond vs. other interactions possessing a hydridic hydrogen atom", Chem. Phys. 2014, 433, 76–84 (IF: 1.652). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.01.021
- H9 M. Jabłoński⊠, "QTAIM-Based Comparison of Agostic Bonds and Intramolecular Charge-Inverted Hydrogen Bonds", J. Phys. Chem. A 2015, 119, 4993-5008 (IF: 2.883). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02041

- H10 M. Jabłoński[∞], "Geometry- and QTAIM-Based Comparison of Intramolecular Charge-Inverted Hydrogen Bonds, M··· (H-Si) "Agostic Bond", and M··· (η²-SiH) σ Interactions", J. Phys. Chem. A 2015, 119, 11384–11396 (IF: 2.883). DOI: 10.1021/ acs.jpca.5b07013
- H11 M. Jabłoński, "Comparative study of geometric and QTAIM-based differences between X–H···Y intramolecular charge-inverted hydrogen bonds, $M_1 \cdots (H-X)$ agostic bonds and $M_2 \cdots (\eta^2$ -XH) σ interactions (X = Si, Ge; Y = Al, Ga; M_1 = Ti, Co; M_2 = Mn, Fe, Cr)", Comput. Theor. Chem. 2016, 1096, 54–65 (IF: 1.549). DOI: 10.1016/j.comptc.2016.09.023
- **H12** M. Jabłoński, "Systematic studies of the influence of electronegative X (X = F and Cl) substituents on the structure of the Mn-H-Si unit and the strength of the M··· (η^2 -SiH) σ interaction in Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiH_{3-n}X_n)] (n = 0-3) complexes", Comput. Theor. Chem. **2016**, 1076, 51–56 (IF: 1.549). DOI: 10.1016/j.comptc.2015.12.002
- **H13** M. Jabłoński, "Conciliatory Inductive Model Explaining the Origin of Changes in the η^2 -SiH Bond Length Caused by Presence of Strongly Electronegative Atoms X (X = F, Cl) in Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiH_{3-n}X_n)] (n = 0-3) Complexes", J. Phys. Chem. A **2016**, 120, 4211-4222 (IF: 2.847). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02900
- H14 M. Jabłoński⊠ i M. Palusiak, "Nature of a Hydride–Halogen Bond. A SAPT-, QTAIM-, and NBO-Based Study", J. Phys. Chem. A 2012, 116, 2322–2332 (IF: 2.771). DOI: 10.1021/jp211606t
- H15 M. Jabłoński⊠, "Red and Blue Shifted Hydridic Bonds", J. Comput. Chem. 2014, 35, 1739–1747 (IF: 3.589). DOI: 10.1002/jcc.23678

4.3) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

4.3.1) Wprowadzenie

Niewątpliwie wiązania wodorowe [16–43] stanowią najważniejszy typ słabych oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych. Ich olbrzymią rolę trudno przecenić. Wystarczy wspomnieć choćby kluczowy wpływ wiązań wodorowych na właściwości wody w różnych stanach skupienia [44] czy na strukturę różnorakich cząsteczek i większych układów molekularnych o dużym znaczeniu biologicznym, w tym nici DNA, której struktura i trwałość wynika z obecności wiązań wodorowych pomiędzy komplementarnymi parami zasad azotowych (adenina-tymina oraz cytozyna-guanina) [28]. O dużym znaczeniu wiązań wodorowych świadczyć mogą także liczne prace naukowe, w tym prace przeglądowe czy monografie, których dokładny spis jest zarówno bezcelowy, jak i wręcz niemożliwy.

Z uwagi na olbrzymie bogactwo typów wiązań wodorowych oraz motywów, jakie tworzą, głównie z uwagi na ich uporządkowanie, ważna jest właściwa ich klasyfikacja. Prowadzi to do różnorakich podziałów wiązań wodorowych. Wymienię jedynie wiązania wodorowe między- i wewnątrzcząsteczkowe, klasyczne (standardowe) i nieklasyczne wiązania wodorowe, właściwe i niewłaściwe wiązania wodorowe, dwu- i wielocentrowe wiązania wodorowe. Oczywiście, choć podział taki jest dość arbitralny, popularny jest także podział wiązań wodorowych ze względu na ich siłę, co prowadzi do słabych i mocnych wiązań wodorowych oraz ewentualnie także do wiązań wodorowych średniej mocy. W opisie celu badań wchodzących w zakres publikacji stanowiących moje osiągnięcia naukowe [H1–H15], bardziej istotna jest jednak sama (uproszczona)¹ definicja wiązania wodorowego. Wedle tej definicji, wiązaniem wodorowym nazywamy przyciągające (wiążące) oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru, posiadającym cząstkowy ładunek dodatni, a obszarem o dużej gęstości elektronowej (Y), najczęściej w postaci wolnych par elektronowych atomów silnie elektroujemnych, jak np. O, N, S, P, Se, F, Cl, Br czy I. Wiązanie wodorowe najczęściej oznaczane jest symbolicznie jako H…Y lub, z zaznaczeniem tzw. atomu donorowego (donora) X oraz formalnych ładunków atomowych, jako $X^{\delta-}-H^{\delta+} \cdots \subset Y$, gdzie \subset oznacza wolną parę elektronową[H1].

Jednym z efektów towarzyszących powstaniu wiązania wodorowego jest przeniesienie ładunku od akceptora Y do grupy donorowej X–H oraz, częściowo, w obszar międzyjądrowy H···Y. Z drugiej strony, wedle bardzo uproszczonego, aczkolwiek nadal bardzo popularnego, opisu wiązania wodorowego, wiązanie to wynika z elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanym atomem wodoru a ujemnie naładowanym atomem akceptorowym Y. Wydaje się zatem naturalne, że powinno istnieć także oddziaływanie o odwrotnej charakterystyce zarówno atomu wodoru, jak i atomu Y, tj. oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru obdarzonym cząstkowym ładunkiem ujemnym oraz atomem Y, posiadającym lukę elektronową w postaci pustego orbitalu. Wobec braku doniesień literaturowych, dotyczących tego typu oddziaływania², w roku 2009 oddziaływanie to zostało przeze mnie nazwane³ charge-inverted hydrogen bond (CIHB) i oznaczone symbolem $X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots \supset Y[H1]$, gdzie symbol \supset oznacza lukę elektronową⁴.

4.3.2) Przedmiot przedstawionych badań

Początkowo obiektem moich badań było CIHB w modelowych układach typu $H_3XH\cdots YH_3$, gdzie X = Si, Ge oraz Y = Al, Ga[H1–H4]. Układy z innymi atomami X

¹ Najnowsza definicja podana niedawno przez Arunana i in.[42, 43], jako zawierająca dość długą listę koniecznych kryteriów, jakie dane oddziaływanie musi spełnić, by nazwać je wiązaniem wodorowym, jest dość nieporadna.

² W latach późniejszych znalazłem jednak niewielką ilość artykułów, w których pewna rola wiązania CIHB jest opisana[45–52]. Choć oddziaływanie typu *charge-inverted* pojawiło się w literaturze przed rokiem 2009, nie było ono później szczegółowo badane. Zatem dopiero moje badania własne praktycznie zainicjowały badania nad właściwościami układów posiadających CIHB. Należy także zaznaczyć, że oddziaływanie typu Si–H···B było nazywane przez Wrackmeyera i in. elektronowo zubożonym mostkiem (ang. *electron-deficient bridge*)[48–50]. Raczej błędnie, Hu i in.[52] zasugerowali, że kompleks $H_3Si\cdots H_2\cdots BH_2$ jest stabilizowany przez elektostatyczne oddziaływanie pomiędzy dodatnio naładowanym atomem krzemu a ujemnie (?) naładowanym atomem boru oraz pojedynczy (?) mostek wiązania wodorowego (jednak H z grupy Si–H posiada cząstkowy ładunek ujemny!) typu Si–H···B.

³ Sprawa terminu nieco się komplikuje, gdyż ostatnio S. J. Grabowski używał terminu triel bond[53, 54], gdy akceptorem Y jest atom z grupy IIIa (tj. borowiec; ang. triel element), choć w przykładach przez niego opisywanych zasadą Lewisa jest wiązanie π lub atom azotu. W ten sposób oddziaływanie CIHB staje się pierwszym przypadkiem[H4] opisywanego w literaturze wiązania typu hydride-triel. Co więcej, CIHB można także zaliczyć do szerszej grupy oddziaływań z udziałem tzw. dziury π [55] (ang. π -hole interaction[55–57]).

⁴ Później symbol ten będzie na ogół pomijany.

i/lub Y wykazywały natomiast najczęściej pośrednie (tj. mostkowe) położenie atomu H (lub dwóch atomów H) pomiędzy X i Y lub silny transfer jonu H⁻ do podukładu YH₃, prowadzący do pary jonowej $[H_3X]^+[YH_4]^-[H1]$. Począwszy od opublikowania tych wyników, moje główne zainteresowania skupiły się na dalszych badaniach układów posiadających CIHB[H3–H11] lub inne oddziaływania, w których jednak atom wodoru we wiązaniu X–H formalnie posiada cząstkowy ładunek ujemny, tj. jest wodorkowy (ang. *hydride*). Badałem zatem układy z wodorkowym wiązaniem wodorowym (ang. *hydride hydrogen bond*)[H8, H15], wiązaniem wodorkowo-halogenowym (ang. hydride-halogen bond)[H14], a przede wszystkim z wiązaniem agostycznym (ang. *agostic bond*) M··· (H–X) (X = C, Si, Ge)[H9–H11] oraz oddziaływaniem typu σ (ang. σ interaction), tj. M··· (η^2 -SiH)[H10–H13]. Dla wprowadzenia przejrzystości, osiągnięte wyniki badań przedstawione zostaną w podrozdziałach, które dotyczyć będą następujących zagadnień:

- właściwości oraz fizyczna natura CIHB,
- porównawcza analiza właściwości układów z CIHB lub innym typem oddziaływania z wodorkowym atomem wodoru,
- Pojednawczy Model Indukcyjny,
- fizyczna natura wiązania wodorkowo-halogenowego,
- kierunek przesunięcia częstości drgania rozciągającego wiązania wodorkowego.

4.3.3) Osiągnięte wyniki

Właściwości oraz fizyczna natura CIHB

Początkowe obliczenia pokazały, że, podobnie jak w przypadku standardowych wiązań wodorowych [42, 43], powstanie CIHB związane jest zarówno z wydłużeniem wiązania X–H, jak i przesunięciem częstości drgania rozciągającego tego wiązania (ν_{XH}) do niższych wartości (tj. zachodzi tzw. *red-shift*). Niemniej jednak, pomimo tego, że oba te efekty są także charakterystyczne dla standardowych wiązań wodorych, pokazałem, że oba efekty wynikają z przeciwnego, niż w przypadku wiązań wodorowych, kierunku przeniesienia ładunku, a mianowicie $\sigma_{XH} \rightarrow \supset Y$ [H1, H2]. Wynik ten pokazał jednocześnie, że oddziaływania wykazujące efekty identyczne do wynikających z obecności wiązania wodorowego mogą być związane z przeciwnym kierunkiem przeniesienia ładunku.

Rozkład gęstości elektronowej (w postaci wielu wielkości fizycznych, np. populacji orbitali, energii stabilizacji, indeksu wiązania Wiberga[58], gęstości elektronowej i jej laplasjanu oraz gęstości całkowitej energii elektronowej wyznaczone w punkcie krytycznym wiązania $H \cdots Y$) w układach posiadających CIHB był badany za pomocą metod NBO (ang. Natural Bond Orbital)[59, 60] oraz QTAIM (ang. Quantum Theory of Atoms in Molecules)[61–64]. Dodatkowo obliczane były ładunki atomowe (ich zmiany) NBO, QTAIM, Mullikena oraz CHelpG[65], a także wyznaczyłem mapę różnicowej gęstości elektronowej. Pokazałem, że CIHB jest oddziaływaniem donorowo-akceptorowym, gdzie przeniesienie ładunku od cząsteczki XH₄ do cząsteczki YH₃ (ściślej, w obszar atomu Y) odgrywa zasadniczą rolę[H2]. Dodatkowych istotnych informacji, dotyczących fizycznej natury danego oddziaływania, można uzyskać za pomocą różnych metod dekompozycji energii oddziaływania. Aby takie dane uzykać w ramach hybrydowej metody wariacyjno-zaburzeniowej (ang. *Hybrid Variational-Perturbation scheme*; HVP)[66–68], poprosiłem prof. dr hab. W. A. Sokalskiego o wykonanie odpowiednich obliczeń. Ich wynik został opublikowany w pracy[H3]. W ramach metody HVP energia oddziaływania ulega dekompozycji według poniższego wzoru:

$$\Delta E_{MP2} = E_{el,mtp}^{(1)} + E_{el,pen}^{(1)} + E_{ex}^{(1)} + E_{del}^{(R)} + E_{disp}^{(2)} + E_{corr,intra}^{(2)}, \tag{1}$$

gdzie poszczególne wyrazy mają następujące znaczenia: $E_{el,mtp}^{(1)}$ - elektrostatyczny wkład multipolowy, $E_{el,pen}^{(1)}$ - elektrostatyczny wkład penetracyjny, $E_{ex}^{(1)}$ - energia wymienna pierwszego rzędu, $E_{del}^{(R)}$ - energia delokalizacyjna, $E_{disp}^{(2)}$ - energia dyspersyjna (energia korelacji międzycząsteczkowej), $E_{corr,intra}^{(2)}$ - energia korelacji wewnątrzcząsteczkowej. Co ważne, korzystając z tych składowych, można uzyskać hierarchię stopniowo bardziej kompletnych poziomów teorii: $\Delta E_{el}^{(1)}$ - energia elektrostatyczna pierwszego rzędu, $\Delta E_{HL}^{(1)}$ - pierwszego rzędu energia oddziaływania Heitlera-Londona, $\Delta E_{SCF}^{(R)}$ - energia oddziaływania Hartree-Focka, ΔE_{MP2} - energia oddziaływania na poziomie metody Møllera-Plesseta, co opisują poniższe równania:

$$\Delta E_{el}^{(1)} = \Delta E_{el,mtp}^{(1)} + \Delta E_{el,pen}^{(1)}, \tag{2}$$

$$\Delta E_{HL}^{(1)} = \Delta E_{el,mtp}^{(1)} + \Delta E_{el,pen}^{(1)} + E_{ex}^{(1)}, \qquad (3)$$

$$\Delta E_{SCF}^{(R)} = \Delta E_{el,mtp}^{(1)} + \Delta E_{el,pen}^{(1)} + E_{ex}^{(1)} + E_{del}^{(R)}, \qquad (4)$$

$$\Delta E_{MP2} = \Delta E_{SCF}^{(R)} + \Delta E_{corr}^{(2)}, \qquad (5)$$

gdzie $\Delta E_{corr}^{(2)}$ jest energią korelacji elektronowej drugiego rzędu ($\Delta E_{corr}^{(2)} = E_{disp}^{(2)} + E_{corr,intra}^{(2)}$).

Pełna optymalizacja geometrii dimerów $H_3XH\cdots YH_3$ (X = Si, Ge; Y = Al, Ga) prowadzi do zgiętego mostka X–H···Y. Aby poznać przyczynę tego zgięcia, obliczenia wykonano [H3, H4] zarówno dla struktur równowagowych, otrzymanych po pełnej optymalizacji geometrii $H_3XH\cdots YH_3$, jak i dla struktur modelowych, w których CIHB jest liniowe (rys. 1). Analiza uzyskanych wyników, poparta obrazem (rys. 2) zrzutowanych na izopowierzchnię gęstości elektronowej wartości potencjału elektrostatycznego, wskazuje na dodatkowe oddziaływanie typu dziury σ [69–72] (ang. σ -hole interaction) pomiedzy ujemną powierzchnią jednego z atomów wodoru cząsteczki AlH₃ a, wspaniale widoczną na rys. 2, dziurą σ na atomie krzemu^[73], jako przyczynę widocznego na rys. 1 zgięcia mostka Si-H···Al (ogólniej X-H···Y). Z kolei wynik ten wskazuje na dominującą rolę oddziaływania elektostatycznego pomiędzy wspomnianym atomem wodoru a atomem krzemu (ogólniej X). Zgięciu układu towarzyszy niewielkie przeniesienie ładunku $\sigma_{YH} \rightarrow \sigma_{XH}^*$, które dodatkowo osłabia wiązanie X–H[H3]. Analiza składowych energii oddziaływania, otrzymanych za pomocą metody HVP (równanie 1), pokazuje, że w liniowych układach H₃XH····YH₃, posiadających "czyste" CIHB, dominujący wkład stabilizujący pochodzi głównie od energii delokalizacyjnej, choć w układach z GaH₃ wkład elektrostatyczny ma zbliżoną wartość (stosunek $E_{del}^{(R)}/\Delta E_{el}^{(1)}$ wynosi ok. 1,6 dla układów z AlH₃ oraz 1,1 dla układów z GaH₃). Jednak rola składowej elektrostatycznej wyraźnie rośnie (głównie z



Rysunek 1: Liniowa (a) i w pełni zoptymalizowana (b) struktura dimeru $H_3SiH \cdots AlH_3$.



Rysunek 2: Obraz przedstawiający wartości potencjalu elektrostatycznego zrzutowane na izopowierzchnię gęstości elektronowej (0,012 jed. at.) dimeru $H_3SiH \cdots AlH_3$ (MP2/aug-cc-pVTZ)[H3].

powodu wzrostu wartości $|E_{el,mtp}^{(1)}|$, zwłaszcza w przypadku H₃SiH···· AlH₃) w układach zgiętych, tj. w pełni zoptymalizowanych $(E_{del}^{(R)}/\Delta E_{el}^{(1)})$ wynosi 1,1 oraz 0,8 odpowiednio dla układów z AlH₃ lub GaH₃). Pomimo tego, że wynik ten może być uznany za potwierdzenie dominującego wpływu elektrostatycznego oddziaływania Si···H jako głównej przyczyny zgiętej struktury dimerów H₃XH···YH₃, wykazałem, że zgięcie to może także wynikać z większego wkładu dyspersyjnego $(E_{disp}^{(2)})$ w układach zgiętych[H3]. Częściowo z uwagi na niejednoznaczność uzyskanego wyniku, wykonano później podobne obliczenia[H4] z użyciem metody SAPT(DFT).

Ciekawym wynikiem było pokazanie, że $E_{el,mtp}^{(1)}$ jest jedyną składową energii oddziaływania, która jest w stanie jakościowo odtworzyć, uzyskane na poziomie metody MP2, minimum dla kąta zgięcia (θ_{SiHAl}) równego ok. 126° (rys. 3). Wynik ten z kolei wskazuje, iż zgięcie rozważanych układów H₃XH···YH₃ posiadających CIHB wynika ze szczególnego rozkładu ładunku, który może być opisany za pomocą atomowych momentów multipolowych oddziałujących ze sobą podukładów H₃XH i YH₃[H3]. Możliwość przewidzenia struktury prostych układów van der Waalsa lub posiadających wiązanie wodorowe jedynie przez podejście multipolowe została już dużo wcześniej pokazana przez Buckinghama i Fowlera[74] oraz później także przez innych uczonych[75–77]. Z drugiej jednak strony, ten prosty elektrostatyczny model został skrytykowany przez Baiocchi i in.[78], jako nie zawsze przewidujący właściwe geometrie układów.



Rysunek 3: Zależność składowych energii oddziaływania, uzyskanych za pomocą metody HVP, od kąta $\theta_{SiHAl}[H3]$.

Oczywiście podobne obliczenia, mające na celu dekompozycję energii oddziaływania, zostały także wykonane [H4] w ramach nowszej i obecnie bardzo popularnej metody SAPT(DFT)[79–87]. Dodatkowo, w celu wyznaczenia energii oddziaływania, użyto wielu metod chemii obliczeniowej (MP2[88, 89], SCS-MP2[90–92], MP2C[93, 94], CCSD(T)[95, 96]) oraz systematycznie powiększanych baz funkcyjnych Dunninga (aug-cc-pVnZ oraz aug-cc-pCVnZ, gdzie n = D, T, Q)[97–100]. Wykonano także ekstrapolację korelacyjnej części energii oddziaływania do tzw. granicy bazy zupełnej (ang. *Complete Basis Set limit; CBS*)[101]. Otrzymana za pomocą metody SAPT(DFT) energia oddziaływania może być zapisana wedle równania (6):

$$E_{int}^{SAPT(DFT)} = E_{elst}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + \tilde{E}_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + \tilde{E}_{exch-disp}^{(2)} + \delta E_{int}^{HF}, \quad (6)$$

gdzie pierwsze dwa wyrazy są pierwszego rzędu energiami elektrostatyczną i wymienną, $E_{ind}^{(2)}$ oraz $E_{disp}^{(2)}$ są, odpowiednio, drugiego rzędu energiami indukcyjną i dyspersyjną, natomiast $\tilde{E}_{exch-ind}^{(2)}$ i $\tilde{E}_{exch-disp}^{(2)}$ to drugiego rzędu energie wymienno-indukcyjna oraz

wymienno-dyspersyjna. Ostatni wyraz to wyższego rzędu poprawka na zaburzenie 84– 86]. Subtelne szczegóły dotyczące przeprowadzonych obliczeń zostały opisane w pracy [H4]. W pracy tej pokazałem (wraz z dr S. Yourdkhanim), że najbardziej ujemnym, tj. stabilizującym, wkładem do energii oddziaływania jest drugiego rzędu energia indukcyjna (która nie jest równoważona przez jej odpowiednik wymienny, tj. $\tilde{E}_{exch-ind}^{(2)}$). Wraz z faktem, że pierwszego rzedu energia elektrostatyczna jest wyraźnie dodatnia, wynik ten wskazuje na indukcyjna naturę "czystego" wiazania typu charge-inverted, co z kolei jest w zgodzie z jego donorowo-akceptorowym charakterem, związanym z dużym przeniesieniem ładunku, co pokazałem wcześniej [H2]. Obok dominującego wkładu indukcyjnego, wskazano, że także wkład dyspersyjny $(E_{disp}^{(2)})$ jest istotny, gdyż nie jest on równoważony przez swój odpowiednik wymienny $(\tilde{E}_{exch-disp}^{(2)})$. Oba te wkłady stają się jeszcze bardziej ujemne w układach zgiętych, tj. w pełni zoptymalizowanych. Użycie poziomu teorii CCSD(T)/CBS(X = Q) pozwoliło na obliczenie bardzo dokładnej energii oddziaływania. W przypadku dimeru $H_3SiH \cdots AlH_3$ ma ona wartość aż -7,31 kcal/mol, natomiast energia wiązania $(E_{bind} = E_{int}^{CCSD(T)} + E_{def} + \Delta E_{ZPVE})$ wynosi -3,93 kcal/mol[H4] – wystarczająco dużo, aby CIHB stały się ważnym motywem wiążącym w układach molekularnych.

Użycie szeregu systematycznie powiększanych baz typu aug-cc-pVnZ i aug-cc-pCVnZ (n = D, T, Q) pozwoliło także na badanie zbieżności zarówno składowych energii oddziaływania, jak i samych wartości energii oddziaływania uzyskanych za pomocą metod SAPT(DFT), MP2, SCS-MP2, MP2C oraz CCSD(T) (rys. 4). Najważniejszymi rezulta-



Rysunek 4: Zbieżność składowych energii oddziaływania SAPT(DFT) oraz energii oddziaływania uzyskanych za pomocą metod SAPT(DFT), MP2, SCS-MP2, MP2C oraz CCSD(T). Przedstawilem jedynie przypadek otrzymany w bazach aug-cc-pCVnZ (n = D (1), T (2), Q (3)) oraz CBS (4) dla $H_3SiH \cdots AlH_3$.

tami tej części badań było potwierdzenie [102–104], że baza funkcyjna aug-cc-p(C)VDZ, tj. typu double- ζ , jako dająca widocznie odstające wyniki, nie jest jeszcze dobrze zbalansowana oraz że składowe dyspersyjne, tj. $E_{disp}^{(2)}$ i $\tilde{E}_{exch-disp}^{(2)}$, są najwolniej zbieżne do granicy bazy zupełnej [86, 102, 105].

Oczywiście badałem także właściwości wewnątrzcząsteczkowego wiązania typu *charge-inverted* oraz wpływ obecności tego wiązania na różne parametry geometryczne, energe-tyczne oraz związane z rozkładem gęstości elektronowej[H5–H7]. Początkowo, na pod-stawie przeprowadzonych obliczeń (B3LYP/aug-cc-pVTZ) dla 8 modelowych układów z wewnątrzcząsteczkowym CIHB typu Si–H··· Al oraz 12 układów referencyjnych, pokaza-

lem[H5], że, podobnie jak dla międzycząsteczkowych CIHB, obecność wewnątrzcząsteczkowych CIHB prowadzi do znacznego wydłużenia wiązania donorowego Si–H (do 30-32 mÅ) i, w większości przypadków, mniejszych wartości kątów. Ponadto obecność CIHB w cząsteczce H₃Si-CH₂-CH₂-AlH₃, tworzącej pięcioczłonowy kwazi-pierścień i, wobec tego, wykazującej duże naprężenia kątowe, świadczy o tym, że obecność wewnątrzcząsteczkowego CIHB może być ważnym czynnikiem stabilizującym. Następnie podjąłem próbę oszacowania energii badanych wiązań H···· Al[H6]. Podstawowym problemem jest niedefiniowalność energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego (np. wiązania wodorowego, CIHB, itp.), co związane jest z brakiem możliwości znalezienia układu referencyjnego, w którym opisywane oddziaływanie byłoby nieobecne, ale posiadającego dokładnie tą samą geometrię, co układ z oddziaływaniem [38, 106–110]. Zagadnienie to jest głównym tematem artykułu [H6].

Pomimo niedefiniowalności energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego, zaproponowano różnego rodzaju metody prowadzące do otrzymania liczby, której nadaje się znaczenie wartości energii badanego oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego. Najbardziej popularną i najczęściej stosowaną, a jednocześnie najprostszą, metodą jest metoda *open-closed*⁵, polegająca na porównaniu wartości obliczonych energii całkowitych układu zamkniętego, tj. posiadającego badane oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe, i układu otwartego⁶, stanowiącego układ referencyjny[27, 111]. Mimo iż inną możliwością jest użycie energii całkowitej fikcyjnego układu otwartego z geometrią układu zamkniętego[27, 111], co związane jest z innym schematem partycji energii całkowitej układu zamkniętego (rys. 5), wydaje się, że obecnie najczęściej prowadzi się pełną optymalizację geometrii układu otwartego[112]. Niestety dość często prowadzi to do struktur, w których obecne jest nowe (i istotne!) oddziaływanie przyciągające lub odpychające[106–110, 113–115], które odpowiednio prowadzi do znacznego obniżenia ($\Delta E_{int,a}^{OPT} < \Delta E_{int}^{OPT}$) lub podwyższenia ($\Delta E_{int,r}^{OPT} > \Delta E_{int}^{OPT}$) oszacowanej wartości energii badanego oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego, co pokazuje rys. 5⁷.

Aby temu zapobiec, w pracy [H6] zaproponowałem użycie energii całkowitej otwartego układu referencyjnego uzyskanego po częściowej optymalizacji jego struktury (ang. *constrained geometry optimization*). Najczęściej wystarczy zamrozić (tj. nie optymalizować podczas częściowej optymalizacji) jeden lub dwa kąty dwuścienne, decydujące o ustawieniu grupy donorowej i/lub akceptorowej względem szkieletu cząsteczki. Podejście to ma na celu⁸ zapobiec otrzymaniu niewiarygodnego otwartego układu referencyjnego[H6].

- ⁷ Wyraźne obniżenie a nawet zmianę znaku wartości oszacowanej energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego można także uzyskać, gdy, otrzymana w wyniku pełnej optymalizacji geometrii, struktura układu otwartego znacznie się różni od struktury układu zamkniętego (dając energię całkowitą E_o^{ext} oraz oszacowaną energię oddziaływania równą $\Delta E_{int,e}^{OPT}$; rys. 5). Jest tak np., gdy struktura ta jest bardzo rozciągnięta. Na przykład, Buemi i in.[107] odrzucili użycie, jako otwartej formy referencyjnej, najbardziej rozciągniętych form enolowych i enotiolowych aldehydu tiomalonowego, gdyż ich zdaniem układ wiązań trans jest zbyt odmienny od układu cis w układzie zamkniętym.
- ⁸ Podkreślić trzeba, że zaproponowana przeze mnie metoda nie musi być stosowana we wszystkich przypadkach. Pełna optymalizacja geometrii otwartego układu referencyjnego może być preferowana (np., jako prostsza), gdy nie prowadzi ona ani do wspomnianych nowych oddziaływań, ani do znacznych zmian strukturalnych, w porównaniu do struktury formy zamkniętej, tj. posiadającej badane oddziaływanie.

 $^{^5}$ $\,$ Terminu tego chyba lepiej nie tłumaczyć.

⁶ Układ otwarty jest najczęściej otrzymany przez obrót grupy donorowej i/lub akceptorowej.



Rysunek 5: Z lewej: schemat ilustrujący dwa modele możliwej partycji całkowitej energii układu zamkniętego (E_c) na energię oddziaływania (ΔE_{int}) i całkowitą energię układu otwartego (E_o), z prawej: schemat pokazujący wystąpienie dodatkowego oddziaływania odpychającego lub przyciągającego lub uzyskanie struktury rozciągniętej w otwartym układzie referencyjnym jako możliwych przyczyn niewiarygodnego oszacowania energii wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania[H7].

Oprócz samego problemu niedefiniowalności energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego, w artykule [H6] poruszyłem także kwestię wiarygodności różnych oszacowań. Mianowicie, nasuwa się pytanie: jeżeli różne metody oszacowania oraz różne warianty tych metod prowadzą najczęściej do (istotnie) różnych wartości energii oddziaływania, to która lub które z tych wartości są (najbardziej) wiarygodne? Ściśle rzecz biorąc, pytanie to jest bezpodstawne, gdyż wszystkie modele i ich ewentualne warianty tak naprawdę wprowadzają inne definicje energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego – wielkości, która, jak wspomniałem już wcześniej, pomimo, że stanowi jedno z najważniejszych i najczęściej stosowanych pojęć w chemii i naukach pochodnych, nie jest ściśle definiowalna. Przyjmując zatem otrzymaną wartość energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego za rozsądną, pozostaje nam jedynie kierowanie się zdrowym rozsądkiem⁹ lub sprawdzenie, czy otrzymane wartości energii korelują z innymi parametrami opisującymi siłę oddziaływania $H \cdots Y[103, 116-123]$.

Korzystając z 7 wariantów metody *open-closed*, różniących się stopniem "elastyczności" [H6], oszacowałem wartości wewnątrzcząsteczkowych CIHB typu Si–H···Al w 8 wcześniej wspomnianych układach, a następnie porównałem je z odpowiadającymi im wartościami, otrzymanymi za pomocą reakcji homodesmicznych [124–126] (rys. 6) oraz wzoru Espinozy, $E_{int} = \frac{1}{2}V_b$, gdzie V_b jest gęstością elektronowej energii potencjalnej [117]. Należy zaznaczyć, że korzystając z reakcji homodesmicznych także można zaproponować kilka wariantów tej metody [H6]. Można np. wykonać pełne optymalizacje geometrii

⁹ Na przykład otrzymana wartość energii oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego X-H···Y nie powinna znacznie odbiegać od obliczonej wartości identycznego oddziaływania międzycząsteczkowego, o ile spełnione są podobne warunki, np. w postaci odległości H···Y, itp.



Rysunek 6: Równania reakcji homodesmicznych użytych w celu oszacowania energii wewnątrzcząsteczkowych CIHB w układach badanych w pracy [H6].

układów (II), (III) i (IV) (oczywiście także (I), w którym znajduje się badane oddziaływanie) lub odpowiednie parametry geometryczne tych układów mogą zostać przeniesione z układu (I). Drugi wariant jest bardziej zgodny z metodą krawiectwa molekularnego (ang. *Molecular Tailoring Approach*), zaproponowaną przez Gadre w celu wyznaczania energii wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w cząsteczkach posiadających kilka takich wiązań[127–130]. W tym przypadku można następnie wykonać optymalizacje jedynie tych wiązań, które nie są obecne w cząsteczce (I) (zaznaczone falowaną linią na rys. 6). Wykonałem oszacowania energii przeprowadzając zarówno pełne, jak i częściowe optymalizacje geometrii układów (II), (III) i (IV), a następnie korzystając z poniższych równań:

$$E_{int}^{iso} = E^{opt}(I) - E(I), \tag{7}$$

$$E(I) = E(III) + E(IV) - E(II).$$
(8)

Pokazałem, że użycie reakcji homodesmicznych wedle wariantu z prowadzeniem pełnych optymalizacji geometrii układów (II), (III) i (IV) może dać wiarygodne oszacowania

energii oddziaływania jedynie wtedy, gdy optymalizacje te nie prowadzą do istotnych zmian strukturalnych w żadnym z układów (II), (III) lub (IV). Uzyskane za pomocą reakcji homodesmicznych wiarygodne oszacowania (od -3,3 do -3,0 kcal/mol) były bliskie obliczonej wartości energii oddziaływania (-3,4 kcal/mol) w dimerze $H_3SiH \cdots AlH_3[H1]$.

Zaproponowany przeze mnie wariant metody *open-closed*, w którym pewne kąty dwuścienne są zamrożone, został następnie z powodzeniem użyty w celu oszacowania energii wewnątrzcząsteczkowych CIHB typu Si-H \cdots B w 1-silacyklopent-2-enach i 1-silacykloheks-2-enach[H7], badanych wcześniej przez Wrackmeyera i in.[50] (rys.7). Na



Rysunek 7: Wzory strukturalne 1-silacyklopent-2-enów (1A, 2A) i 1-silacykloheks-2-enów (3A, 4A) badanych wcześniej przez Wrackmeyera i in. [50] oraz sposób otrzymania (z prawej), poprzez odpowiednie podstawienia, układów nB, nC i nD oraz ich otwartych układów referencyjnych (na', nb', nc', nd')[H7].

podstawie widma NMR Wrackmeyer i in.[50] stwierdzili obecność mostków Si-H-B w 1-silacykloheks-2-enach **3A** i **4A**, podczas gdy ich zdaniem mostki Si-H-B są albo nieobecne, albo bardzo słabe w 1-silacyklopent-2-enach **1A**¹⁰ i **2A** (rys. 7). Uzyskane przeze mnie wyniki całkowicie potwierdziły te konkluzje[H7]. Dla układów **3A** i **4A** otrzymałem kolejno wartości -5,1 i -3,9 kcal/mol, podczas gdy dla **1A** i **2A** wartości te wynoszą -2,6 i -1,7 kcal/mol. Znaczny wiążący charakter oddziaływania Si-H····B w układach **3A** i **4A** został także potwierdzony obecnością ścieżki wiązania H····B oraz punktu krytycznego tego wiązania[61–64] (rys. 8) oraz znacznymi zmianami odpowiednich parametrów geometrycznych oraz częstości ν_{SiH} [H7].

W pracy [H7] badałem także wpływ efektów elektronowych i sterycznych, związanych z obecnością pewnych grup donorowych i akceptorowych, na siłę oddziaływania $H \cdots B$ w pochodnych układów **1A**, **2A**, **3A** i **4A**. W tym celu grupę -SiMe₂H zastąpiłem grupą -SiH₃ (układy **nB**) lub grupę 9-borabicyklo[3.3.1]nonanową (9-BBN) zamieniłem na grupę -BMe₂ lub -BH₂ (odpowiednio układy **nC** i **nD**; rys. 7). Poza tym obecność dużej grupy 9-BBN może powodować (aczkolwiek nieznacznie) zawyżone wartości oszacowanych energii oddziaływania (rys. 5), wynikające z obecności nowych oddziaływań odpychających typu H····H w otwartych układach referencyjnych **na' i nb'**. Zastąpienie grupy -SiMe₂H

¹⁰ Pełna nazwa to 9-(2-(dimetylosilylo)-1,1-difenylo-1-silacyklopenta-2-en-3-ylo)-9-borabicyklo(3.3.1)nonan. W moich początkowych obliczeniach wykorzystałem strukturę dostępną pod nazwą MEDSUK[50] w bazie krystalograficznej CSD (ang. *Cambridge Structural Database*)[131]. Analiza wartości parametrów geometrycznych oraz znaczna wartość otrzymanej energii oddziaływania (-6,6 kcal/mol) świadczy o znacznych siłach upakowania sieci. Obliczenia dla układu **1A**, uzyskanego po pełnej optymalizacji geometrii, dały jedynie -2,6 kcal/mol[H7].



Rysunek 8: Grafy molekularne układów **1A**, **2A**, **3A** oraz **4A**. Obecność ścieżki wiązania $H \cdots B$ w **3A** i **4A** została pokazana niebieską strzalką[H7].

grupa -SiH₃ prowadzi do znacznego osłabienia mostka Si-H \cdots B, o czym świadczą bliskie zeru wartości oszacowanej energii oddziaływania (-0,5 kcal/mol dla wszystkich układów **nB**). Efekt ten wynika z braku obecności silnie elektrodonorowych grup metylowych. Zastapienie dużej grupy 9-BBN znacznie mniejsza grupa -BMe₂ rzeczywiście zmniejsza odpychania $H \cdots H$ w otwartych układach referencyjnych **nc'**, ale jednocześnie prowadzi do widocznego osłabienia mostków Si-H···B, wynikającego z pewnego przeniesienia ładunku od grup metylowych grupy $-BMe_2$ do formalnie pustego orbitalu 2p na atomie boru. Pomimo że obecność grupy -BH₂ dalej zmniejsza wpływ oddziaływań $H \cdots H$ w otwartych układach referencyjnych nd', grupa ta wykazuje skłonność do obrotu wokół wiązania C-B, z jednoczesnym ustawieniem się w płaszczyźnie cząsteczki oraz ewentualnym sprzężeniem z formalnie podwójnym wiązaniem C=C z pierścienia¹¹. Dlatego przypadek ten był najbardziej wymagający dla, użytego w tej pracy, zaproponowanego przeze mnie wariantu metody open-closed, w którym wykonywana jest częściowa optymalizacja otwartego układu referencyjnego [H6]. Z tego powodu grupa -BH₂ w układach nd' ustawiona została prostopadle do płaszczyzny BCC. Zgodnie z oczekiwaniami, oszacowane energie mostków Si-H \cdots B w układach **nD** okazały się być znacznie większe (-10 kcal/mol w **1D** i 2D oraz -13,8 i -12,6 kcal/mol odpowiednio w 3D i 4D)[H7]. Charakterystyczną cechą opisywanych układów z grupą -BH₂ jest daleko posunięty transfer atomu H (prowadząc do $d_{SiH} > d_{H\cdots B}$, podobnie jak to ma miejsce w przypadku dimeru H₃SiH···BH₃[H1, 52]. Otrzymana wcześniej przeze mnie wartość energii oddziaływania dla tego dimeru,

 $^{^{11}~}$ Identyczny efekt zaobserowany dla grupy -AlH_3 został przeze mnie opisany w pracy $[{\rm H6}].$

wynosząca -11,7 kcal/mol[H1] i podobna do energii CIHB w opisywanych układach nD, może świadczyć o wiarygodności otrzymanych oszacowań. Wspomnę także, że otrzymane wartości energii oddziaływań CIHB w układach nL (L = A-D) są w jakościowej zgodzie z wartościami gęstości elektronowej oraz indeksu delokalizacji obliczonymi w punktach krytycznych oddziaływań H···B oraz z otrzymanymi zmianami analizowanych parametrów geometrycznych (m. in. odległości Si···B, Si···H i H···B, kąt SiHB, parametr piramidalizacji, kąty dwuścienne HSiCC i HSiCSi oraz SiCCB) [H7]. Obok wcześniejszych wyników dotyczących wewnątrzcząsteczkowych CIHB typu Si-H··· Al[H6], obliczenia te pokazują, że wewnątrzcząsteczkowe CIHB mogą charakteryzować się znacznym wpływem na całkowitą stabilizację cząsteczki a wpływ ten dość łatwo może być sterowany użyciem odpowiednich podstawników. Obecnie prowadzę dalsze badania w tym kierunku.

CIHB vs. inne oddziaływania z wodorkowym atomem wodoru

Aby wykazać pewną odrębność CIHB, prowadziłem także intensywne badania[H8– H11], których celem było porównanie różnych wielkości obliczonych dla układów z CIHB i układów zawierających inne typy oddziaływań, charakteryzujących się jednak obecnością wodorkowego, tj. formalnie obdażonego cząstkowym ładunkiem ujemnym, atomu wodoru. Wykaz tych oddziaływań wraz z użytymi symbolami, terminami angielskimi i polskimi oraz listą badanych układów zawarty jest w tabeli 1.

Podkreślić należy już na początku, że istotne różnice pomiędzy CIHB a innymi oddziaływaniami z udziałem wodorkowego atomu wodoru są już widoczne na etapie formalnych definicji omawianych oddziaływań. Na przykład, wodorkowe wiązania wodorowe[132, 133] wymagają na ogół, aby atom X pochodził z Ia, IIa lub IIIa grupy układu okresowego. Co więcej, M jest najczęściej albo obdażonym cząstkowym ładunkiem dodatnim atomem cząsteczki neutralnej[132]¹², albo kationem metalu[134, 135]. Zatem oddziaływanie pomiędzy $H^{\delta-}$ a atomem M jest wspomagane przynajmniej cząstkowym ładunkiem dodatnim na atomie Y (= M). Natomiast w przypadku CIHB atom X jest dowolnym atomem mniej elektroujemnym niż H a atom Y jest dowolnym atomem z luką elektronową, tj. pustym orbitalem[H1]. Jak zaznaczyłem w przypisie b do tabeli 1, termin wiązanie agostyczne natomiast oryginalnie odnosi się jedynie do oddziaływania typu M···H-C[150-152], gdzie ponadto oba atomy C i H powinny znaleźć się stosunkowo blisko atomu metalu[153], który powinien być koordynacyjnie nienasycony[185]. Co więcej, wiązanie agostyczne jest – z definicji – jedynie oddziaływaniem wewnątrzcząsteczkowym[155].

Analizując szerokie spektrum obliczonych (MP2/aug-cc-pVTZ) wielkości fizycznych (otrzymanych m. in. za pomocą metod HVP i QTAIM), znalazłem szereg różnic pomiędzy CIHB a HydHB, CAHydHB, DHB i CADHB[H8]. Najważniejsze z nich to:

CIHB [H1–H11]	$X^{\delta+}-H^{\delta-}\dots\supset Y$	 charge-inverted hydrogen bond wiązanie wodorowe typu charge-inverted H₃XH··· YH₃ (X = Si, Ge; Y = Al, Ga), 40 cząsteczek z wewnątrzcząsteczkowym CIHB[H11]
HydHB [H8, H15] [132, 133]	$\mathbf{X}^{\delta+}-\mathbf{H}^{\delta-}\cdots\mathbf{M}$	hydride hydrogen bond wodorkowe wiązanie wodorowe Li H ···Li H^a , HBe H ···Li H^a , H ₃ Si H ···Na H^a
CAHydHB [H8, H15] [132–135]	$\mathbf{X}^{\delta+}-\mathbf{H}^{\delta-}\cdots\mathbf{M}^{n+}$	charge-assisted hydride hydrogen bond wspomagane ładunkiem wodorkowe wiązanie wodorowe $HBeH\cdots Li^+$, $HBeH\cdots Na^+$, $H_3SiH\cdots Li^+$, $H_3SiH\cdots Na^+$
DHB [H8, H15] [136–147]	$X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots H^{\delta+}$	dihydrogen bond wiązanie diwodorowe HBeH···HF, HBeH···HCl, H ₃ SiH···HF, H ₃ SiH···HCl
$\begin{array}{c} \text{CADHB} \\ [\text{H8}] \\ [148, 149] \end{array}$	$\mathbf{X}^{\delta+}-\mathbf{H}^{\delta-}\cdots[\mathbf{HR}]^{n+}$	charge-assisted dihydrogen bond wspomagane ładunkiem wiązanie diwodorowe $\text{HBeH} \cdots \text{H}_4 \text{N}^+$, $\text{HBeH} \cdots \text{H}_3 \text{O}^+$
$\begin{array}{c} {\rm AB}^{b} \\ [{\rm H9-H11}] \\ [150-155] \end{array}$	$X-H\cdots M^b$	agostic bond wiązanie agostyczne 11 cząsteczek z AB typu (C-H)····M[H9] 20 cząsteczek z AB typu (Si-H)····M[H10] 20 cząsteczek z AB typu (Ge-H)····M[H11]
σI [H10–H13] [156–165]	$(\eta^2$ -X–H)· · · · M	σ interaction oddziaływanie typu σ 11 cząsteczek z σ I typu (Si-H)····M[H10] 10 cząsteczek z σ I typu (Ge-H)····M[H11]
HydXB [H14, H15] [166–176]	$\begin{aligned} \mathbf{X}^{\delta +} - \mathbf{H}^{\delta -} \cdots \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} = \mathbf{F}, \mathbf{Cl}, \mathbf{Br}, \mathbf{I} \end{aligned}$	hydride-halogen bond wiązanie wodorkowo-halogenowe 16 dimerów typu (LiH lub HBeH)···· (YCF3 lub YCCH)

Tabela 1: Badane przeze mnie typy oddziaływań z wodorkowym atomem wodoru.

 a Liniowe stany przejściowe.

^b Według oryginalnej definicji wiązania agostycznego[150–152] atomem X powinien być wyłącznie atom węgla, jednak często przyjmuje się, że X może być także innym, niż węgiel, atomem, najczęściej Si, Ge czy B[161, 177]. Niektórzy przyjmują za wiązania agostyczne nawet takie, w których albo metal przejściowy bloku d (M) jest zastąpiony kationem metalu grupy Ia, IIa, IIIa lub etylu[153, 178–181], albo w których zastąpiony innym atomem jest agostyczny atom wodoru[153, 155, 182–184].

- Układy z CIHB charakteryzują się znacznymi energiami deformacji obu¹³ oddziałujących ze sobą podukładów. W przypadku cząsteczki XH₄ wynika to te znacznego wydłużenia wiązania X-H, natomiast w przypadku cząsteczki YH₃ zarówno z wydłużeń wiązań Y-H, jak i niewielkiej piramidalizacji tej cząsteczki. Z pierwszym efektem jest także związana duża zmiana wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania X-H.
- CIHB jest silniejsze niż HydHB lub DHB¹⁴.
- CIHB wykazuje większy stopień kowalencyjności (na co wskazuje ujemna wartość $H_{H\cdots Y}$ oraz dominujące role energii delokalizacyjnej i wymiennej[149])¹⁵.
- Energia dyspersyjna drugiego rzędu jest ważniejsza w CIHB i DHB (ponad 13%) niż w HydHB i oddziaływaniach wspomaganych ładunkiem.
- CIHB i w mniejszym stopniu DHB są jedynymi oddziaływaniami mającymi podobne wartości $\Delta E_{HL}^{(1)}$ i $|E_{del}^{(R)}|$, w wyniku czego energie oddziaływania na poziomie metody Hartree-Focka są bardzo małe.

Z drugiej strony, pokazałem [H8], że wartości parametrów geometrycznych związanych z CIHB nie wyróżniają w żaden sposób tego typu oddziaływania, gdyż w zależności od dobranych podstawników dla każdego z omawianych typów oddziaływania, można uzyskać dość szerokie spektrum wyznaczonych wartości.

W pracy [H8] opisałem też pierwsze wyniki moich badań dotyczących porównania CIHB z wiązaniami agostycznymi (AB). Ponieważ są one z definicji oddziaływaniami wewnątrzcząsteczkowymi, ich właściwości porównywałem także do wewnątrzcząsteczkowych CIHB. Posłużyłem się tu układami już wcześniej przeze mnie opisanymi[H5, H6]. Natomiast układami z AB (typu (C-H)··· Ti) były początkowo $C_2H_5TiCl_2^+$ i $C_3H_7TiCl_2^+$, opisane wcześniej przez Popeliera i Logothetisa[186], a także [EtTiCl₃(dmpe)] (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂), badany wcześniej przez Scherera i in.[187]. Na podstawie analizy rozkładu gęstości elektronowej, w tym krzywizny ścieżek wiązań, wykazałem, że w przypadku CIHB (typu H··· Al) ścieżka tego wiązania jest najczęściej prosta a punkty krytyczne pierścienia i wiązania H··· Al są oddalone od siebie. Także eliptyczności dotyczące CIHB są małe. W przypadku AB ścieżka wiązania H··· Ti jest znacznie zakrzywiona oraz jej krzywizna jest zlokalizowana bliżej agostycznego atomu wodoru. Co więcej, punkty krytyczne wiązania H··· Ti i pierścienia są blisko siebie, dając znaczną eliptyczność wiązania agostycznego.

¹³ W przypadku rozważanych dimerów z HydHB, CAHydHB, DHB lub CADHB energia deformacji może być większa (jest tak zwłaszcza dla oddziaływań wspomaganych ładunkiem), ale tylko w przypadku jednego z oddziałujących podukładów[H8].

¹⁴ Wniosek ten jest prawdziwy, gdy pominie się wodorkowe wiązania wodorowe w liniowych LiH···LiH i HBeH···LiH, czyli dimerach z wysoce jonową cząsteczką LiH.

¹⁵ Biorąc ujemną wartość $H_{H\cdots Y}$ za miarę stopnia kowalencyjności oddziaływania $H\cdots Y$, CIHB staje się nieco podobne do silnych DHB. W wyniku obecności silnie elektroujemnego atomu (fluoru), atom wodoru zostaje silnie zubożony w ładunek elektronowy i, wobec tego, populacja jego orbitalu 1s staje się znikoma. W konsekwencji atom wodoru z cząsteczki HF zachowuje się jak posiadający pusty orbital p atom Y z grupy IIIa w cząsteczce YH₃[H8].

Następnie badania porównawcze CIHB z AB zostały przeze mnie zintensyfikowane, czego wynikiem są publikacje [H9–H11]. Ilość badanych układów z CIHB, a zwłaszcza z AB znacznie zwiększyłem (układy z wiązaniem agostycznym typu $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, gdzie X = C, Si, Ge oraz M = Ti, Co). Ważną kwestią był właściwy wybór funkcjonału wymienno-korelacyjnego, gdyż, jak pokazano [188, 189], może on mieć pewien wpływ na rozkład gęstości elektronowej, a przez to także na charakterystykę grafu molekularnego¹⁶. Z tego powodu początkowo obliczenia przeprowadziłem korzystając z 7 funkcjonałów wymienno-korelacyjnych (BP86[190, 191], B3LYP[192, 193], B3PW91[192, 194, 195], PBE0[196–198], TPSSh[199], M06-L[200], M06[201])¹⁷ uzvskujac bogatv zbiór danych numerycznych [H9]. Otrzymane przeze mnie wyniki pokazały, że geometrie cząsteczek $TiCp(Cl_2)Me$ i $TiCp(Cl_2)Et$, uzyskane za pomocą funkcjonału TPSSh, były w najlepszej zgodzie z danymi doświadczalnymi otrzymanymi przez Robertsona i in. [202]. Także Bühl i Kabrede wcześniej oznajmili, że funkcjonał ten daje najlepsze geometrie kompleksów metali przejściowych z okresu czwartego [203]. Z tego powodu strukturalne różnice pomiedzy CIHB i AB (z X = C) zostały omówione głównie na podstawie danych uzyskanych za pomocą funkcjonału TPSSh (oraz bazy aug-cc-pVDZ dla atomu Ti i aug-cc-pVTZ dla wszystkich pozostałych atomów). Analiza parametrów otrzymanych za pomocą metody QTAIM oparta natomiast została na wynikach uzyskanych za pomocą funkcjonału PBE0, gdyż także ten funkcjonał został wcześniej wybrany przez Tognetti'ego i in. [204] w ich bardzo wnikliwych badaniach wiązania agostycznego. Duży nacisk położyłem na badanie krzywizn ścieżek CIHB i AB oraz położeń punktów krytycznych obu typów wiązań. W tym celu posłużyłem się trzema parametrami opisującymi odkształcenie ścieżki wiązania od kierunku $H \cdots M$, z których dwa ostatnie zostały także wcześniej użyte przez Tognetti'ego i in.[204]:

$$\Delta_{ld} = (l_{H\cdots BCP} + l_{BCP\cdots M}) - d_{H\cdots M} = l_{H\cdots M} - d_{H\cdots M} \ge 0, \tag{9}$$

$$\mathscr{H}_{HM} = 100 \frac{d_{BCP\cdots M}}{d_{H\cdots M}},\tag{10}$$

$$\Delta \%_{HM} = 100 \left(\frac{d_{H\cdots BCP} + d_{BCP\cdots M}}{d_{H\cdots M}} - 1 \right), \tag{11}$$

gdzie $l_{H...M}$ jest długością ścieżki wiązania H...M, a $d_{H...M}$, $d_{H...BCP}$ i $d_{BCP...M}$ są odpowiednimi odległościami (rys. 9). Użycie wszystkich funkcjonałów dało dla CIHB zależność $l_{H...BCP} > l_{BCP...Al}$, podczas gdy $l_{H...BCP} < l_{BCP...M}$ dla AB. Co więcej, uzyskane dla CIHB wartości parametru $\%_{HM}$ wyniosły nieco mniej od 50 (47-48), podczas gdy dla AB były od 50 wyraźnie większe (56-61)¹⁸. Wynik ten pokazuje, że, w przypadku CIHB, punkt krytyczny wiązania znajduje się nieco bliżej atomu metalu (glinu), podczas gdy, w przypadku AB, punkt krytyczny wiązania jest wyraźnie bliżej agostycznego atomu wodoru. Aczkolwiek wyniku tego nie można uogólniać, pokazałem

¹⁶ Pokazałem jednak[H9], że w ogólności wybrany funkcjonał wymienno-korelacyjny ma niewielki wpływ na większość parametrów otrzymanych za pomocą metody QTAIM zarówno dla punktu krytycznego wiązania AB jak i punktu krytycznego pierścienia. Większy wpływ dotyczy jedynie laplasjanu gęstości elektronowej oraz niektórych jego składowych, jak i eliptyczności wiązania.

¹⁷ Wyjaśnienie, dlaczego akurat te funkcjonały zostały przeze mnie wybrane, zostało podane w pracy [H9].

¹⁸ Tognetti i in. otrzymali jeszcze większe wartości $%_{HM}$ (55-69)[204].



Rysunek 9: Parametry opisujące krzywiznę ścieżki wiązania $H \cdots M$ oraz pozycję punktu krytycznego wiązania (BCP)[H10].

także, że ścieżki wiązań agostycznych najczęściej charakteryzują się znacznie większą krzywizną niż ścieżki odpowiadające CIHB (tj. $\Delta_{ld}(AB) > \Delta_{ld}(CIHB))$ [H9].

Następnym etapem [H10] była podobna analiza porównawcza dla wiązań agostycznych typu Si-H···M¹⁹. Analiza ta była (i nadal jest) moim zdaniem ważniejsza, niż wcześniej omówiona dla wiązań agostycznych typu C-H···M[H8, H9], gdyż obecność tego samego atomu X (tj. Si) pozwalała przypuszczać, że otrzymanych zostanie znacznie więcej podobieństw między CIHB typu Si-H···Al i AB typu Si-H···M. Dlatego też zasadniczą kwestią stało się zbadanie, które znalezione wcześniej [H8, H9] różnice pomiędzy CIHB i AB typu C-H···M pozostaną nadal aktualne.

Porównanie wybranych parametrów geometrycznych oraz otrzymanych za pomocą QTAIM wykonałem dla 12 wcześniej użytych cząsteczek modelowych z wewnątrzcząsteczkowym CIHB oraz dla 20 cząsteczek posiadających wiązanie agostyczne α , β , γ lub δ typu (Si-H)··· M (M = Ti, Co). Dodatkowo obliczenia wykonałem także dla 11 cząsteczek z odziaływaniem σ typu M··· (η^2 -HSi) (gdzie M = Cr, Mn, Fe) (rys. 10). Kompleksy typu CpL₂Mn(H)SiR₃, zawierające oddziaływanie σ pomiędzy wiązaniem Si-H a atomem metalu, są bardzo ważne w moich badaniach, gdyż manipulując odpowiednim wyborem metalu przejściowego (M), liganda (L) oraz podstawnika R w grupie silanowej, można dość łatwo uzyskać różny stopień dysocjacji wiązania Si-H, co bezpośrednio wiąże się z uzyskaniem szerokiej skali długości tego wiązania[157, 159].

W pracy [H10] szczególną rolę spełnił kompleks $MeCp(OC)_2Mn(H)(SiCl_3)$ (oznaczony na rys. 10 jako 1*a'), gdyż znajomość²⁰ jego doświadczalnie wyznaczonej struktury[156] pozwoliła mi na wybór funkcjonału wymienno-korelacyjnego, dającego najbardziej zgodną

¹⁹ Choć, jak zaznaczyłem już wcześniej, oddziaływanie tego typu nie spełnia oryginalnej definicji wiązania agostycznego podanej przez Brookharta i Greena[150–152], wedle której atomem X musi być atom węgla, dla wygody wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie typu Si-H····M także będę nazywać wiązaniem agostycznym.

²⁰ Zdecydowana większość krystalograficznie wyznaczonych struktur dotyczy kompleksów posiadających duże podstawniki, które znacznie zwiększają trwałość kompleksu. Z uwagi na duży koszt obliczeniowy oraz znaczny wzrost ilości stopni swobody, kompleksy te nie są dogodne w chemii obliczeniowej – oczywiście, jeżeli zależy nam na użyciu wiarygodnej metody typu *post*-HF i dość dużej bazy funkcyjnej.



Rysunek 10: Analizowane cząsteczki z wewnątrzcząsteczkowym CIHB typu Si-H··· Al, wiązaniem agostycznym typu Si-H··· M (M = Ti, Co) lub oddziaływaniem σ typu M··· (η^2 -SiH) (M = Cr, Mn, Fe)[H10]. Kolory atomów: H - szary, C - czarny, Si - niebieski, Al - fioletowy, Cl - zielony, P - pomarańczowy, O - granatowy, Ti - ciemnoczerwony, Co - jasnoczerwony, Mn - brązowy, Fe - złoty, Cr - zielonkawy.

geometrię. Chociaż wszystkie użyte funkcjonały wymienno-korelacyjne (tj. BP86, B3LYP, B3PW91, PBE0, TPSSh, M06-L, M06) dały bardzo dobrą zgodność z geometrią doświadczalną, okazało się, że najlepszy wynik uzyskany został za pomocą funkcjonału PBE0 (tabela 2). Szczęśliwie, funkcjonał ten także daje wiarygodne wartości parametrów uzyskanych za pomocą QTAIM[189]. Stąd zarówno optymalizacje geometrii, jak i obliczenia w ramach QTAIM, zostały dla wszystkich układów (rys. 10) wykonane na poziomie

Tabela 2: Wartości średnich kwadratowych (RMS) (w Å lub stopniach) uzyskanych na podstawie porównania struktury doświadczalnej[156] kompleksu $Cp(OC)_2Mn(H)(SiCl_3)$ z geometrią równowagową, otrzymaną za pomocą funkcjonału wymienno-korelacyjnego BP86, B3LYP, B3PW91, PBE0, TPSSh, M06-L lub M06[H10].

Parametr	Δ_{BP86}	Δ_{B3LYP}	Δ_{B3PW91}	Δ_{PBE0}	Δ_{TPSSh}	Δ_{M06L}	Δ_{M06}
RMS(wiązania)	0.048	0.047	0.033	0.029	0.035	0.035	0.034
$RMS(wiązania)^a$	0.071	0.067	0.052	0.048	0.057	0.062	0.057
RMS(kąty)	1.6	1.4	1.5	1.5	1.5	2.1	1.7

^a RMS dla wiązań tworzących pierścień Mn-H-Si, tj. Si-H, Mn-Si oraz Mn-H.

PBE0/aug-cc-pVTZ (aug-cc-pVDZ dla atomów metali przejścowych).

Z uwagi na duże zakresy wartości analizowanych przeze mnie parametrów geometrycznych, uzyskane zarówno dla układów z wiązaniem agostycznym, jak i odziaływaniem σ , jedyną znalezioną różnicą geometryczną była znacznie większa długość wiązania Si-H w AB i σ I, co wynika prawdopodobnie nie tylko z silniejszego oddziaływania $\sigma_{SiH} \rightarrow M$, ale także z możliwości oddziaływania wstecznego (ang. *back-donation*) $M \rightarrow \sigma_{SiH}^*$ [H10].

Biorąc pod uwagę wartości odpowiednich parametrów QTAIM, stwierdziłem, że CIHB charakteryzuje się mniejszą wartością gęstości elektronowej wyznaczoną w punkcie krytycznym tego wiązania²¹. Podobnie wyznaczone wartości indeksu delokalizacji dla basenów atomowych H i M (δ (H,M))²² oraz krzywizny (zwłaszcza λ_3 , tj. w kierunku atomów H i M)²³ są w przypadku CIHB znacznie mniejsze. Także eliptyczność CIHB jest na ogół mniejsza niż eliptyczność AB czy σI^{24} [H10]. Podobnie, jak w przypadku analizowanych parametrów geometrycznych, inne parametry związane z topologią rozkładu gęstości elektronowej (odległość pomiędzy punktami krytycznymi pierścienia i wiązania, wartość gęstości elektronowej w punkcie krytycznym pierścienia, różnica wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym pierścienia, różnica wartości, uzyskane dla układów z CIHB. Dlatego parametry te nie charakteryzują wewnątrzcząsteczkowych CIHB w omawianych układach.

Co ważne, chociaż wcześniej znaleziona przeze mnie[H8, H9] różnica dotycząca innych położeń punktów krytycznych wiązania względem atomu metalu lub wodoru została potwierdzona także w tych obliczeniach, tj. po rozszerzeniu rozpatrywanego wcześniej typu wiązania agostycznego o wiązania agostyczne typu Si-H····M oraz o, dodatkowo, układy z odziaływaniem σ , wniosek dotyczący mniejszej krzywizny ścieżki wiązania w przypadku CIHB stracił nieco na ważności, gdyż przedział wartości Δ_{ld} znaleziony dla CIHB (0,008–0,063 Å) zawierał przedział znaleziony dla AB typu Si-H····M oraz oddziaływań σ typu M···(η^2 -HSi) (0,002–0,049 Å). Wobec przedziału wynoszącego

²¹ Odpowiednie przedziały wartości (w j. at.) dla CIHB, AB i σ I to (0,024–0,030), (0,038–0,136), (0,082–0,121). Wcześniej[H9] wyznaczony przedział wartości dla AB typu C-H··· M to (0,049–0,108).

²² Odpowiednie przedziały wartości dla CIHB, AB i σ I wynoszą: (0,093–0,119), (0,205–0,773), (0,502–0,753)

²³ Odpowiednie przedziały wartości dla CIHB, AB i σ I wynoszą: (0,068–0,140), (0,183–0,540), (0,434–0,544).

²⁴ Odpowiednie przedziały wartości dla CIHB oraz AB i σ I łącznie wynoszą (0,048–0,584) i (0,033–2,120).

(0,031-0,118 Å)[H9] dla wiązań agostycznych typu C-H··· M, mogłem podać – póki co ogólny – wniosek, że ścieżki wiązania AB typu C–H··· M są znacznie bardziej zakrzywione niż ścieżki wiązań otrzymane dla CIHB, AB typu Si–H··· M czy σ I typu M··· (η^2 -SiH). Nadal jednak obowiązującym pozostawał wniosek, że w przypadku analizowanych AB i σ I krzywizna ścieżek tych wiązań jest wyraźnie największa w pobliżu atomu wodoru, co pokazane zostało na rys. 11.



Rysunek 11: Porównanie krzywizn ścieżek wiązań: CIHB w $H_3Si-C_2H_4-AlH_2$, AB typu $Si-H\cdots M$ w $[TiCl_2-CH=SiH_2]^+$, AB typu $C-H\cdots M$ w $[Co(Cl_2)C_3H_7]^{2+}$. Kolorami zostały zaznaczone wartości odpowiednich parametrów: $l_{H\cdots BCP}$ – czerwony, $d_{H\cdots BCP}$ – czarny, $l_{H\cdots BCP}$ – $d_{H\cdots BCP}$ – niebieski[H10].

W pracy [H10] podałem także przykłady pokazujące wpływ rodzaju atomu przejściowego, ligandów L oraz podstawników R w grupie -SiHR₃ na wartości parametrów geometrycznych w pierścieniu Si-H-M, co pośrednio opisuje z kolei stopień zaawansowania tzw. addycji oksydatywnej (ang. *oxidative addition*)[157] – bardzo ważnego procesu w chemii metaloorganicznej. Poprzez analizę grafów molekularnych (krzywizny odpowiednich ścieżek wiązań, bliskość punktów krytycznych wiązań Si-H oraz Si-M względem punktu krytycznego pierścienia Si-H-M) przedyskutowałem trwałość badanych kompleksów oraz zaznaczyłem, że, wobec braku ścieżki wiązania dla oddziaływania Si··· M, w niektórych układach lepiej jest rozpatrywać oddziaływanie σ typu M··· (η^2 -SiH) jako międzycząsteczkowe oddziaływanie typu M··· H-Si, które formalnie (tzn. na podstawie wzoru określającego dany typ oddziaływania) podobne jest do międzycząsteczkowego CIHB, jednak charakteryzuje się znacznie większą odległością H··· Si, tj. znacznie bardziej zaawansowanym transferem atomu wodoru w kierunku atomu metalu[H10].

Próbując wyjaśnić otrzymaną różnicę w położeniach punktów krytycznych odpowiednich wiązań, zasugerowałem [H10], że może to wynikać z różnic w promieniach atomowych atomu glinu i metali przejściowych, jak i z braku w atomie glinu choć częściowo zapełnionej podpowłoki 3*d*, jak to ma miejsce w atomach Ti czy Co. Doprowadziło mnie to do podobnej analizy porównawczej dla opisanych już układów z CIHB, ale w których atomem Y był atom galu [H11]. Kluczowym zagadnieniem tych badań było sprawdzenie, czy wymiana Al→Ga w układach z wewnątrzcząsteczkowym CIHB rzeczywiście wpłynie znacząco na charakterystykę rozkładu gęstości elektronowej i spowoduje, że przynajmniej pewne, znalezione wcześniej, różnice pomiędzy CIHB i wiązaniami agostycznymi typu X-H···M (X = C, Si) oraz oddziaływaniem σ typu M···(η^2 -SiH) staną się nieaktualne, pokazując, że – w ogólności(!) – CIHB nie jest tak bardzo odmienne od AB czy σ I, przynajmniej na podstawie analizowanych parametrów geometrycznych i topologicznych rozkładu gęstości elektronowej.

Oprócz najważniejszych obliczeń dla układów z wewnatrzczasteczkowymi CIHB posiadającymi atom galu (tj., w których Y = Ga), wykonałem także obliczenia (PBE0/augcc-pVTZ) dla układów posiadających albo wewnątrzcząsteczkowe CIHB, albo AB lub σI , w których atomem X był atom germanu. Pozwoliło mi to uzyskać imponujący zbiór 40 cząsteczek z wewnątrzcząsteczkowymi CIHB typu X-H···Y (X = Si, Ge; Y = Al, Ga), 51 kompleksów z wiązaniami agostycznymi typu α , β , γ lub δ oraz X-H···M (X = C, Si, Ge; M = Ti, Co), a także 21 układów z oddziaływaniem σ typu M $\cdots (\eta^2$ -XH) (X = Si, Ge; M = Mn, Fe, Cr). Na tej podstawie mogę stwierdzić, że uzyskane przeze mnie wnioski cechuje duży stopień ogólności. Z tego powodu artykuł [H11], jako oparty na znacznym poszerzeniu ilości badanych wcześniej układów i będący podsumowaniem moich badań, mających na celu porównanie charakterystyki wewnątrzcząsteczkowych CIHB z odpowiednimi charakterystykami dla wiązań agostycznych oraz oddziaływań σ , jest najważniejszy w przedstawionym cyklu prac[H8–H11]. Dodatkowo w pracy [H11] podałem wynik analizy wpływu podstawienia atomu krzemu atomem germanu na strukturę i gęstość elektronową w rozpatrywanych układach, co przyczyniło się do zwiększenia wiedzy dotyczącej chemii germanu. Należy bowiem zaznaczyć, że kompleksy posiadające wiązanie Ge-H nie są tak powszechne [160, 205–209], jak kompleksy z wiązaniem Si-H. Ponadto wyznaczone doświadczalnie struktury dotyczą jedynie kompleksów, w których obecne są ciężkie metale przejściowe (np. Re czy W) lub duże podstawniki (np. Ph, depe). Kompleksy te są także na ogół dwucentrowe [207, 208].

Zastąpienie atomu krzemu atomem germanu ma raczej niewielki wpływ na wartości uzyskanych parametrów geometrycznych, jednak, w przypadku wiązań agostycznych, wiązanie agostyczne Ge-H jest znacznie bardziej wydłużone względem nie
agostycznych wiązań Ge-H, aniżeli to ma miejsce w przypadku agostycznego wiązania Si-H. Przedział
y Δd_{XH}^{av} wynoszą odpowiednio 0,092-0,556 Å i 0,068-0,369 Å
[H11]. Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie obliczeń NBO, pokazałem, że, w porównaniu do wiązania X-H w CIHB, większe wydłużenie wiązania agostycznego X-H wynika, przynajmniej częściowo, z obecności pustego orbitalu d oraz energetycznie nisko leżącego orbitalu 4s atomu metalu.

Chociaż zwiększenie ilości rozpatrywanych układów z CIHB, AB lub σ I potwierdziło²⁵ mniejszy kowalencyjny charakter wiązań wodorowych typu *charge-inverted*, wcześniej wyciągnięte wnioski dotyczące położeń punktów krytycznych odpowiednich wiązań uległy zmianie. Okazało się bowiem, że parametr %_{HM} (równanie 10) przyjmuje także wartości większe niż 50 (55-57), gdy atomem Y w układach z CIHB jest atom galu, zatem położenie punktu krytycznego wiązania nie pozwala rozróżnić CIHB w porównaniu do AB lub σ I[H11]. Jednak dokładna analiza krzywizn ścieżek wiązań omawianych typów oddziaływań doprowadziła mnie do znalezienia innej, aczkolwiek raczej subtelnej, różnicy topologicznej pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym CIHB a AB lub σ I, wynikającej z

²⁵ Wniosek ten został wyciągnięty na podstawie analizy otrzymanych przedziałów wartości dla ρ_b , H_b , $-G_b/V_b$ oraz $\delta(\text{H,M})[\text{H11}]$.

podanych poniżej zależności:

CIHB:
$$\Delta_{ld} > \Delta_{ld}^{att} \Rightarrow d_{H\cdots M} < d_{H\cdots M}^{att}$$
,
AB oraz σ I: $\Delta_{ld} < \Delta_{ld}^{att} \Rightarrow d_{H\cdots M} > d_{H\cdots M}^{att}$,

gdzie górny indeks "att" informuje, że dana wielkość odnosi się do położeń atraktorów jądrowych H i M, które niekoniecznie muszą się pokrywać z położeniami jąder tych atomów. Wynik ten wskazuje, że w przypadku zarówno AB, jak i σ I atraktory jądrowe H i M znajdują się w przestrzeni międzyjądrowej[H11]. W kontekście geometrycznej i topologicznej (rozkładu gęstości elektronowej) analizy porównawczej układów z CIHB, AB lub σ I przedstawiony cykl prac [H9–H11] powinien zwiększyć wiedzę na temat subtelnych zależności między budową kompleksów metali przejścowych, posiadających wiązanie agostyczne lub oddziaływanie σ , a ich strukturą i rozkładem gęstości elektronowej w obszarze atomów X, H i M.

Pojednawczy Model Indukcyjny (ang. Conciliatory Inductive Model)

Układy typu *piano-stool* o wzorze ogólnym $CpL_2Mn[\eta^2-H(SiR_3)]$ należa do najcześciej badanych kompleksów posiadających oddziaływanie σ typu M···(η^2 -SiH)[157]. W swoim czasie dużą uwagę poświęcono [157, 159, 160, 164, 165, 210-214] zwłaszcza badaniom wpływu podstawników elektroujemnych w grupie Si R_3 na odległość Si \cdots H, która, jak wspomniałem już wcześniej, charakteryzuje stopień zaawansowania addycji oksydatywnej. Na przykład niemal w tym samym czasie Schubert^[157] oraz Lichtenberger i Rai-Chaudhuri^[211, 212] zauważyli, że obecność elektroujemnych podstawników w miejscu R prowadzi do osłabienia wiązania Si-H, a zatem do preferencji addycji oksydatywnej. Przeciwnie, podstawniki elektronodonorowe (np. grupy alkilowe) daja silniejsze wiazanie Si-H[157]. Jednak Crabtree i Hamilton prawdopodobnie jako pierwsi zwrócili uwage na szczególny wpływ grupy elektroujemnej, znajdującej się w położeniu trans względem wiązania η^2 -SiH[210]. Mianowicie w takim przypadku wiązanie η^2 -SiH jest szczególnie aktywowane i ulega znacznemu wydłużeniu [164, 165, 214]. Ten tzw. efekt trans próbowano później wyjaśnić za pomocą wielu modeli [159, 164, 165, 214, 215]. Należy podkreślić, że choć wyjaśniały one przyczynę wydłużenia wiązania Si-H, gdy podstawnik silnie elektroujemny znalazł się w pozycji trans, modele te nie wyjaśniały skrócenia wiązania Si-H, gdy podstawnik ten znalazł się w innym, niż trans położeniu. Podobnie, użyty w celu wyjaśnienia albo braku zmiany długości wiazania Si-H, albo jego niewielkiego skrócenia, model²⁶ oddania ładunku $H \rightarrow Si$, będącego następstwem częścowego wyciągnięcia ładunku z atomu krzemu przez atom albo grupę elektroujemną[159, 164], nie wyjaśnia zaobserwowanego wydłużenia wiązania Si-H, gdy podstawnik elektroujemny jest w położeniu trans.

Czytając literaturę na temat wpływu podstawników elektroujemnych w grupie – SiR_3 na zmiany w pierścieniu M-H-Si (w tym na efekt trans), zwróciłem uwagę na fakt, że doniesienia literaturowe dotyczące tego wpływu były często ze sobą sprzeczne.

²⁶ Model ten zakorzeniony był w obserwowanej często hiperwalencyjności atomu krzemu.

Na przykład przeprowadzone przez Scherera i in. obliczenia dla $MeCp(OC)_2Mn[\eta^2-H(SiHPh_2)]$ i $MeCp(OC)_2Mn[\eta^2-H(SiFPh_2)]$ dały tę samą wartość długości wiązania Mn-H (1,565 Å), podczas gdy pomiary doświadczalne dały w przypadku drugiego kompleksu krótsze wiązanie (odpowiednio 1,575(14) Å i 1,569(4) Å)[164]. Jeszcze gorzej było dla pary układów $Cp_2(Me_3P)Ti(SiH_2Ph_2)$ i $Cp_2(Me_3P)Ti(SiHCl_3)$. Dane doświadczalne wskazywały na krótsze wiązanie Si-H w drugim układzie (odpowiednio 1,842(11) Å i 1,80(2) Å), podczas gdy obliczenia DFT wskazywały na wynik przeciwny (1,829 Å i 1,848 Å)[214].

Wobec powyższych sprzeczności, nieco szerzej opisanych przeze mnie we wstępie artykułu [H12], postanowiłem wykonać systematyczne badania wpływu rodzaju podstawnika elektroujemnego (E = F, Cl) oraz miejsca jego podstawienia w grupie -SiE₃ na strukturę grupy Mn-H-Si, a w szczególności na długość wiązania Si-H w kompleksach $Cp(OC)_2Mn[\eta^2-H(SiH_{3-n}E_n)]$ (n = 0-3). Należy zaznaczyć, że podobne badania wykonali już wcześniej Choi i in.[159] dla $Cp(OC)_2M[\eta^2-H(SiH_{3-n}Cl_n)]$ (n = 1-3), jednak skupili się oni na badaniu wpływu rodzaju metalu przejściowego (M = Mn, Tc, Re) oraz liczby podstawionych atomów chloru na stopień zaawansowania addycji oksydatywnej, a nie na badaniu wpływu położenia atomu chloru w grupie -SiE₃. Poza tym ograniczyli się oni tylko do atomu chloru, ja zaś wykonałem dokładne obliczenia (PBE0/aug-cc-pVTZ dla wszystkich atomów) zarówno dla Cl, jak i dla F, co więcej biorąc pod uwagę wszystkie kombinacje ich podstawień[H12]. Najważniejsza część otrzymanych wyników, dotycząca długości wiązania Si-H, została przedstawiona w tabeli 3, gdzie w symbolu **EEE** odpowiednia pozycja atomu E (E = H, F, Cl) odpowiada pozycji pokazanej na rys. 12. Pozycja 3 to pozycja trans.

Wyniki przedstawione w tabeli 3 zgodnie pokazują ($\Delta d_{SiH}^{HHH,0}$ w kolumnie trzeciej), że obecność choćby jednego i jakiegokolwiek atomu halogenowego, tj. F lub Cl, zawsze prowadzi do skrócenia wiązania Si-H w izolowanej cząsteczce SiHE1E2E3. Skrócenie to ma podobna wartość, niezależnie czy atomem E jest F czy Cl. Dopiero w przypadku trzech atomów E wyraźnie widoczny jest większy efekt od F (-0,024 Å) niż od Cl (-0,016 Å). Obserwowane skrócenie wiązania Si-H wyjaśniłem efektem indukcyjnym, wywołanym obecnościa atomu F lub Cl. Obecność ta, po wywołaniu niedomiaru ładunku na atomie krzemu, powoduje przesunięcie ładunku z wodorkowego, a więc bogatego w ładunek, atomu wodoru w obszar wiązania Si-H, wzmacniając, a w następstwie skracając to wiazanie²⁷. Zupełnie identycznie (tzn. także działa efekt indukcyjny) sytuacja wygląda w przypadku związanej w kompleksie cząsteczki SiHE1E2E3 (ostatnia kolumna w tabeli 3). Gdy atom halogenu znajduje się w pozycji 1 lub/i 2 (jednak nie w pozycji 3, tj. trans), nadal zachodzi skrócenie wiązania Si-H (względem długości wiązania Si-H w **HHH**, tj. w Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiH₃)])²⁸. Jednak, gdy obecny jest atom halogenu w pozycji trans, wyraźnie widoczny jest przeważający efekt wydłużenia wiazania Si-H w kompleksie $Cp(OC)_2Mn[\eta^2-H(SiE1E2E3)]$. Jest to wynik, wspomnianego wcześniej, efektu trans[164, 165, 213–215]. Oczywiście bardziej drobiazgowa i systematyczna analiza

²⁷ Zwróciłem uwagę, że odwoływanie się do hiperwalencyjności atomu krzemu czy np. do reguły Benta[216, 217] nie jest tu potrzebne. W zupełności wystarczy fizyczny efekt indukcyjny, działający na ładunek elektronowy. Zrozumiałe jest także, że opisywany tu efekt indukcyjny będzie większy dla bardziej elektroujemnego atomu fluoru.

²⁸ Prawdopodobnie ten efekt został opisany po raz pierwszy w [H12]

cząsteczka	d_{SiH}^0	$\Delta d_{SiH}^{HHH,0}$	kompleks	d_{SiH}	Δd_{SiH}	Δd_{SiH}^{HHH}
\mathbf{HHH}_{0}	1,488	0,000	ннн	1,773	0,285	0,000
\mathbf{FHH}_0	1,484	-0,004	FHH	1,762	$0,\!278$	-0,011
\mathbf{HFH}_{0}	1,484	-0,004	HFH	1,767	$0,\!283$	-0,005
\mathbf{HHF}_{0}	$1,\!484$	-0,004	HHF	1,785	$0,\!301$	$0,\!013$
\mathbf{HFF}_{0}	$1,\!477$	-0,011	HFF	1,783	$0,\!307$	$0,\!011$
\mathbf{FHF}_0	$1,\!477$	-0,011	\mathbf{FHF}	1,778	$0,\!301$	$0,\!005$
\mathbf{FFH}_0	$1,\!477$	-0,011	\mathbf{FFH}	1,748	$0,\!272$	-0,025
\mathbf{FFF}_0	$1,\!464$	-0,024	FFF	1,772	0,308	-0,001
\mathbf{ClHH}_0	$1,\!483$	-0,005	ClHH	1,767	0,284	-0,006
\mathbf{HClH}_0	$1,\!483$	-0,005	HClH	1,774	$0,\!291$	0,000
\mathbf{HHCl}_{0}	$1,\!483$	-0,005	HHCl	1,800	$0,\!317$	$0,\!027$
\mathbf{HClCl}_0	$1,\!478$	-0,010	HClCl	$1,\!803$	$0,\!325$	0,030
\mathbf{ClHCl}_0	$1,\!478$	-0,010	ClHCl	1,798	$0,\!320$	0,025
\mathbf{ClClH}_0	$1,\!478$	-0,010	ClClH	1,762	$0,\!284$	-0,011
\mathbf{ClClCl}_0	$1,\!472$	-0,016	ClClCl	1,801	0,329	0,028

Tabela 3: Długość (w Å) wiązania Si-H w $HSiH_{3-n}E_n$ w stanie izolowanym i w kompleksie $Cp(OC)_2Mn[\eta^2 - H(SiE1E2E3)]$ (rys. 12).

wpływu rodzaju atomu E oraz jego położenia w grupie -SiHE1E2E3 na długość wiązania Si-H przedstawiona jest w pracy [H12], a następnie w jej rozwinięciu[H13].

Co ważne, przedstawione w tabeli 3 wyniki pokazują, że długość wiązania Si-H w kompleksach Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiE1E2E3)] wynika z jednoczesnego działania dwóch przeciwnych efektów: niewielkiego skrócenia, wynikającego z obecności atomu halogenu w jakimkolwiek położeniu, tj. 1, 2 lub 3, oraz ewentualnego większego wydłużenia, jeżeli tylko atom E znajdzie się w położeniu 3, tj. trans[H12, H13]. Wniosek ten jest podstawą zaproponowanego przeze mnie Pojednawczego Modelu Indukcyjnego (ang. *Conciliatory Inductive Model*[H13]. Jak pokazałem, wszystkie obserwacje dotyczące wiązania Si-H są w pełnej zgodzie z zaproponowanym modelem.

Następna praca[H13] jest rozszerzeniem moich badań dotyczących wpływu obecności atomów silnie elektroujemnych (E = F, Cl) głównie na wiązanie η^2 -SiH w kompleksach Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiH_{3-n}E_n)] (n = 0-3). Korzystając z metod QTAIM[61–64], IQA (ang. Interacting Quantum Atoms)[218, 219] oraz NCI (ang. Non-Covalent Interaction)[220– 223] w pracy tej skupiłem się na powiązaniu ze zmianami długości wiązania η^2 -SiH odpowiednich zmian w rozkładzie gęstości elektronowej oraz energii tego wiązania. Kluczowym celem było pokazanie, że obecność atomu halogenu w cząsteczce HSiH_{3-n}E_n rzeczywiście zwiększa gęstość elektronową w wiązaniu Si-H, co z kolei prowadzi do skrócenia i wzmocnienia tego wiązania. Zostało to przedstawione na rys. 13. Podczas gdy wartość ρ_b w **HHH**₀ wynosi 0,119 j. at., wartości ρ_b są większe od 0,123 j. at. we wszystkich cząsteczkach zawierających atom halogenu. Jak wyraźnie widać na górnym środkowym



Rysunek 12: Kompleks $Cp(OC)_2 Mn[\eta^2 - H(SiE1E2E3)]$ (gdzie E = H, F, Cl) z zaznaczonymi pozycjami 1, 2 i 3 (trans)[H13].

rysunku, wzrost gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania prowadzi z kolei do skrócenia wiązania Si-H, co potwierdza indukcyjny wpływ silnie elektroujemnych atomów halogenowych. Na środkowym dolnym rysynku widać z kolei wyspę (żółte koła) punktów, odpowiadających kompleksom Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(Si_{3-n}E_n)] z atomem chloru w pozycji 3, tj. trans. Oczywiste jest zatem, że efekt trans działa w przeciwnym kierunku (w sensie zmiany długości wiązania Si-H), niż zawsze działający efekt indukcyjny²⁹. Znacznemu wydłużeniu wiązania η^2 -SiH w układach z atomem chloru w pozycji trans towarzyszy także osłabienie tego wiązania (rysunek z prawej strony na dole).

Efekt trans (zwłaszcza dla Cl) można także ładnie zilustrować [H13] za pomocą dwuwymiarowych wykresów zależności zredukowanego gradientu gęstości elektronowej (s),

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}},\tag{12}$$

od $sign(\lambda_2)\rho_b$, gdzie $sign(\lambda_2)$ jest znakiem drugiej krzywizny zdiagonalizowanej macierzy

²⁹ Identyczny wniosek można otrzymać analizując układy posiadające atom fluoru w pozycji trans (czerwone koła), lecz, z uwagi na mniejszą polaryzowalność atomu fluoru, efekt wydłużenia wiązania nie jest tak widoczny, jak w przypadku trans-chloru.



Rysunek 13: Wartości wybranych parametrów QTAIM (z lewej) obliczonych w punkcie krytycznym wiązania Si-H w cząsteczce HSiH_{3-n}E_n (E = F, Cl) w formie izolowanej i w kompleksie $Cp(OC)_2Mn[\eta^2-H(Si_{3-n}E_n)]$. Przerywane i ciągłe czarne linie odpowiadają odpowiednio wartościom w **HHH**₀ i **HHH**. Zależność pomiędzy ρ_b i d_{SiH} (w środku) oraz E_{int}^{HSi} i d_{SiH} (z prawej) dla HSiH_{3-n}E_n w formie izolowanej (u góry) i w kompleksie $Cp(OC)_2Mn[\eta^2-H(Si_{3-n}E_n)]$ (na dole)[H13].

drugich pochodnych gęstości elektronowej po współrzędnych. Biorąc HHH za układ



Rysunek 14: Zależność s od sign $(\lambda_2)\rho$ dla wybranych kompleksów $Cp(OC)_2 Mn[\eta^2 - H(SiH_{3-n}E_n)]$ (E = F, Cl)[H13].

referencyjny (kolor czerwony), wyraźnie widać (rys. 14), że obecność choćby jednego atomu fluoru w grupie silanowej przesuwa ostrze wartości s w lewą stronę, tj. w kierunku większych wartości ρ . Przesunięcie to jest jednak najmniejsze w przypadku układu **HHF** (kolor fioletowy), posiadającego tylko jeden atom fluoru w pozycji trans. Gdy atomem w pozycji trans jest atom chloru (**HHC**), ostrze wartości s zostaje przesunięte nieco w prawo, tj. w kierunku niższych wartości ρ , a więc i słabszego wiązania Si-H[H13].

Fizyczna natura wiązania wodorkowo-halogenowego

Jednym z wiązań z udziałem wodorkowego atomu wodoru jest wiązanie wodorkowohalogenowe³⁰ (ang. hydride-halogen bond)[166–176], czyli oddziaływanie, w którym akceptorem atomu wodoru z czastkowym ładunkiem ujemnym jest atom halogenowy, najczęściej chlor, brom czy jod. Odziaływanie to, czyli $X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots Y-Z$ (Y = F, Cl, Br, I), jest możliwe z powodu obecności dziury σ , zlokalizowanej wzdłuż osi wiązania Y-Z na powierzchni atomu Y. Dziura σ jest najczęściej rozumiana jako obszar dodatniego potencjału elektrostatycznego [69–72], co wraz z lokalizacją dziury σ wzdłuż wiązania Y-Z od razu sugeruje elektrostatyczną naturę jakiegokolwiek oddziaływania (a zwłaszcza wiązania halogenowego [224]) z udziałem dziury σ . Rzeczywiście w przypadku wiązań halogenowych najczęściej mówi się, że mają one naturę elektrostatyczną [225–228], chociaż zwrócono także uwage na inne składowe energii oddziaływania [226, 227, 229]. Znacznie rzadziej natomiast badano [166, 168, 174] fizyczną naturę wiązania wodorkowo-halogenowego. Z tego powodu wspólnie z dr hab. M. Palusiakiem postanowiłem wykonać analizę własności wiązania HydXB za pomocą metod SAPT, QTAIM oraz NBO. Zwłaszcza zbadanie fizycznej natury wiązania HydXB za pomocą metody SAPT^[230, 231] było głównym celem artykułu [H14]. Wedle tej metody energia oddziaływania ulega dekompozycji według poniższego wzoru³¹:

$$E_{int}^{SAPT} = E_{elst} + E_{exch} + E_{ind} + E_{disp} + \delta E_{int,resp}^{HF}.$$
(13)

Wykonana przez nas analiza składowych energii oddziaływania (równanie 13), uzyskanych dla 16 dimerów, w których donorem wodorkowego atomu wodoru był LiH lub HBeH, a jego akceptorem YCF₃ lub YCCH (Y = F, Cl, Br, I), pozwoliła wykazać indukcyjną naturę wiązań HydXB w badanych układach [H14]. W dyskusji wyników zostało jednak wspomniane, że inne schematy dekompozycji energii oddziaływania wskazały na inną, aniżeli indukcyjną fizyczną naturę HydXB. Na podstawie dekompozycji uzyskanej za pomoca programu ADF[232], Li i in.[168] wskazali na elektrostatyczna nature wiązania HydXB. Taki sam wniosek otrzymali Lipkowski i in. [166] wykorzystując metodę HVP. Analiza składowych energii oddziaływania dla dimeru $HMgH \cdots ClCF_3$, uzyskanych w ramach metody NEDA^[233–235], wykazała natomiast, że najważniejszym członem wiażącym był człon polaryzacyjny [174]. Jak już wspomniałem, przykład ten pokazuje, że różne metody dekompozycji energii oddziaływania, jak również inne zestawy badanych dimerów, prowadzić mogą do odmiennych wniosków dotyczących danego typu oddziaływania [H14]. Analiza wkładów do energii oddziaływania dla 16 dimerów z HydXB oraz kilku układów z wiązaniem halogenowym lub wodorowym pozwoliła wnioskować, że dominująca rola wkładu indukcyjnego w HydXB³² wynika zapewne z bliskiej obecności wodorkowego atomu wodoru i atomu halogenowego. Zastąpienie $H^{\delta-}$ dodatnio naładowanym atomem

³⁰ Zgodnie ze skrótami wprowadzonymi w tabeli 1 dla różnych oddziaływań, wiązanie to będzie oznaczane jako HydXB.

³¹ Pomimo wizualnego podobieństwa do wzoru (6), wyrażającego schemat dekompozycji energii oddziaływania według metody SAPT(DFT), poszczególne wyrazy nie są porównywalne. Jest to ogólny problem związany z różnymi metodami dekompozycyji energii oddziaływania.

³² Później wykonane podobne obliczenia w ramach metody SAPT(DFT) pokazały, że także CIHB charakteryzuje się dominującym wkładem indukcyjnym[H4].

wodoru (dając wiązanie wodorowe) lub np. N czy O (dając wiązanie halogenowe) powoduje wzrost udziałów wkładów elektrostatycznego i dyspersyjnego.

Bardzo ciekawym wynikiem było zaobserowanie, że powstanie wiązania wodorkowohalogenowego powoduje wydłużenie wiązania wodorkowego X-H (podobnie, jak w przypadku CIHB) oraz wzrostu częstości drgania rozciągającego tego wiązania[H14, 168], tj. zachodzi tzw. *blue shift*. Efekt ten jest bardzo ciekawy, bo w przypadku niewłaściwych (lub niekonwencjonalnych) wiązań wodorowych (ang. *improper, blue-shifting hydrogen bonds*)[34–36, 236–243], charakteryzujących się także wzrostem częstości drgania rozciągającego wiązania X-H, dochodzi na ogół do skrócenia tego wiązania. Ponadto klasyczne wiązania wodorowe cechuje zarówno wydłużenie wiązania protonodonorowego X-H, jak i obniżenie częstości drgania tego wiązania[42, 43]. Dodatkowo, otrzymany został także wzrost intensywności dla tego modu.

Kierunek przesunięcia częstości drgania rozciągającego wiązania wodorkowego

Zainteresowany możliwością otrzymania zarówno wydłużenia (np. w dimerach z CIHB), jak i, rzadziej spotykanego, skrócenia (np. w dimerach z HydXB) wiązania wodorkowego X-H, jak również możliwością uzyskania przesunięcia wartości ν_{XH} w dowolnym kierunku (np. obniżenie dla CIHB, natomiast podwyższenie dla HydXB), postanowiłem głębiej zbadać to ciekawe zagadnienie, czego wynikiem jest artykuł [H15].

Po wykonaniu optymalizacji geometrii (MP2/aug-cc-pVTZ) wielu dimerów, posiadających różnego typu oddziaływanie z udziałem wodorkowego atomu wodoru (DHB, HydXB, HydHB, CAHydHB), oraz izolowanych podukładów, otrzymałem odpowiednie wartości zmiany długości wiązania X-H oraz przesunięcia częstości ν_{XH}^{33} . Wynik tych obliczeń został graficznie przedstawiony na rys. 15. Widać wyraźnie, że wiazanie wodorkowe na ogół ulega wydłużeniu, przy czym wydłużenie to może być znaczne (np. 0,0532 Å w $HMgH \cdots Na^+$). Niektóre układy (z HydXB) charakteryzują się jednak nieznacznym skróceniem wiązania X-H, wywołanym oddziaływaniem z cząsteczka akceptora. Pokazałem, że podobnie, jak to ma miejsce w przypadku niewłaściwych wiązań wodorowych [239], obecność silnie elektroujemnego atomu lub grupy podstawionej do atomu X w grupie X-H ułatwia skrócenie wiązania X-H. Na rys. 15 widać także, że dimery charakteryzujące się mniejszym wydłużeniem wiązania X-H (tj. posiadające HydXB, DHB lub HydHB) charakteryzują się także przesunięciem ν_{XH} w kierunku wyższych wartości (dając $\Delta \nu_{XH} > 0$), choć dla niektórych przypadków z HydXB otrzymałem także przeciwny kierunek zmiany wartości ν_{XH} ($\Delta \nu_{XH} < 0$), podczas gdy duże wydłużenie wiązania X-H daje zawsze przesunięcie częstości drgania ν_{XH} w kierunku czerwieni, tj. red shift. Na rys. 16 widać z kolei, że za różne zmiany długości wiązania Be-H w dimerach $HBeH \cdots Y$ $(Y = ClCCH, NaCN, Na^+)$ odpowiedzialne są te same siły, gdyż przebiegi krzywych są podobne. Zrozumiałe jest, że znak i wartość Δd_{BeH} w położeniu równowagowym (eq. na rys. 16) zależy od wysokości maksimum krzywej, czyli od siły oddziaływania z cząsteczką Υ.

 $^{^{33}~}$ W cząsteczkach HXH (X = Be, Mg, Zn) oraz H₃SiH wykonałem podstawienie izotopowe, biorąc deuter za donorowy atom H.



Rysunek 15: Zależność $\Delta \nu_{XH}$ od Δd_{XH} otrzymana dla dimerów z różnego rodzaju oddziaływaniem typu $X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots Y[H15]$.



Rysunek 16: Zmiana (w Å) długości wiązania Be-H w zależności od odległości Be··· Y w dimerach HBeH··· Y (Y = ClCCH, NaCN, Na⁺)[H15].

Liniowość rozpatrywanych dimerów pozwoliła na użycie wzoru Hermansson[244, 245]

$$\Delta \nu_{XH}(E_{\parallel}) \propto -E_{\parallel} \cdot \left(\frac{d\mu_{\parallel}^{0}(d_{XH})}{dd_{XH}} + 1/2 \frac{\partial \mu_{\parallel}^{ind}(E_{\parallel}, d_{XH})}{\partial d_{XH}} \right), \tag{14}$$

który podaje zależność między znakiem i wartością przesunięcia częstości ν_{XH} od wartości pierwszych pochodnych stałego i indukowanego momentu dipolowego i wartości jednorodnego pola elektrycznego. Wzór ten pokazuje przede wszystkim, że w jednorodnym polu elektrycznym, oprócz samego kierunku tego pola, znak $\Delta \nu_{XH}$ zależy głównie od znaku pierwszej pochodnej stałego momentu dipolowego cząsteczki. Obliczając następnie wartości d $\mu_{\parallel}^0/dd_{XH}$ pokazałem, że wszystkie rozpatrywane wodorki (tj. FBeH, HBeH, HMgH, HZnH i SiH₄) charakteryzują się ujemnymi wartościami tej pochodnej, przez co skłonne są do wykazywania dodatniego przesunięcia ν_{XH} , przy czym skłonność ta powinna być największa w przypadku HMgH, co znalazło potwierdzenie w otrzymanych przeze mnie wynikach, które zostały graficznie przedstawione na rys. 17, gdzie dla porównania pokazalem także podobne wyniki (lewa strona), otrzymane dla cząsteczek FH i F₃CH [H15]. Pierwsza z nich tworzy na ogół standardowe wiązanie wodorowe (tj., dla którego zachodzi $\Delta d_{XH} > 0$ oraz $\Delta \nu_{XH} < 0$), podczas gdy druga niewłaściwe wiązania wodorowe ($\Delta d_{XH} < 0$ oraz $\Delta \nu_{XH} > 0$)[34–36].



Rysunek 17: Górne dwa rzędy: zależności zmian długości wiązania X-H (Δd_{XH}) oraz częstości drgania rozciągającego tego wiązania ($\Delta \nu_{XH}$) od siły jednorodnego pola elektrycznego równoległego do wiązania X-H; dolny rząd: zależność $\Delta \nu_{XH}$ od Δd_{XH} w polu elektrycznym[H15].

Z dolnego rysunku z prawej strony wynika, że, najczęściej obserwowane (dla słabo związanych dimerów; rys. 15), jednoczesne wydłużenie wiązania wodorkowego X-H oraz dodatnie przesunięcie częstości jego drgania rozciągającego nie może być wytłumaczone działaniem samego jednorodnego i równoległego do wiązania X-H pola elektrycznego. W jednorodnym polu elektrycznym bowiem wydłużenie wodorkowego wiązania X-H jest zawsze związane z ujemnym przesunięciem częstości ν_{XH} , natomiast dodatnie przesunięcie ν_{XH} związanie jest zawsze ze skróceniem wiązania X-H. Można zatem postawić zasadnicze pytanie: co jest powodem jednoczesnego wydłużenia wiązania wodorkowego X-H oraz wzrost częstości jego drgania? Próbując odpowiedzieć na to pytanie, spojrzałem na to zagadnienie od strony zmian wartości d_{XH} i ν_{XH} wywołanych przez samo pole, a następnie przechodząc do wyników otrzymanych dla dimerów, co zilustrowałem na rys. 18.



Rysunek 18: Zależność pomiędzy zmianami długości wiązania X-H (Δd_{XH}) oraz częstości drgania rozciągającego tego wiązania ($\Delta \nu_{XH}$), otrzymana dla różnych wodorków w jednorodnym polu elektrycznym (symbole puste) lub w dimerach (symbole pełne)[H15].

W pracy [H15] zaproponowałem, że obserwowane najczęściej w przypadku słabych oddziaływań z udziałem wiązania wodorkowego (DHB, HydXB, HydHB) jednoczesne wydłużenie wiązania wodorkowego X-H oraz przesunięcie częstości drgania tego wiązania do wyższych wartości (*blue shift*) wynika z dodatkowego (względem efektu wywołanego przez samo jednorodne pole elektryczne) wydłużenia, którym podlegają wiązania wodorkowe X-H, biorące udział w bezpośrednim oddziaływaniu z akceptorem Y. Pomysł ten ilustruje żółta strzałka na rys. 18. Wydłużenie to jest z kolei spowodowane znacznym przeniesieniem ładunku z wiążącego orbitalu wiązania X-H, tj. σ_{XH} , do cząsteczki akceptorowej, co zostało pokazane w kilku moich, wcześniej omówionych, pracach[H2, H8, H14]. Wydłużenie to powinno z kolei prowadzić do pewnego przesunięcia ν_{XH} w kierunku niższych wartości, dając w wyniku albo mniejszą wartość przesunięcia dodatniego, albo wręcz niewielkie przesunięcie ujemne, co rzeczywiście jest obserwowane na rys. 18³⁴. Należy zaznaczyć, że uwzględnienie drugiego wyrazu we wzorze (14), tj. pochodnej indukowanego momentu dipolowego, także daje albo obniżenie dodatniego przesunięcia częstości, albo nawet przesunięcie ujemne, gdy pole generowane przez akceptor jest wyjątkowo duże, co wynika z dodatniego znaku tego wyrazu. Analizując wpływ obu pochodnych we wzorze (14), wyjaśniłem na przykład przyczynę względnie małych wartości ujemnych przesunięć ν_{MgH} , otrzymanych dla dimerów HMgH… [NaNH₃]⁺ (-5 cm⁻¹) i HMgH… Na⁺ (-13 cm⁻¹), dla których wartości Δd_{MgH} wynoszą aż 0,0432 Å oraz 0,0532 Å[H15].

Obliczając wartości pola elektrycznego wytwarzanego przez akceptor w różnych od niego odległościach, pokazałem także, że wodorek, który wobec ujemnej wartości $d\mu_{\parallel}^0/dd_{XH}$ skłonny jest wykazywać dodatnią wartość $\Delta\nu_{XH}$ w przypadku akceptorów dających słabe pole elektryczne, może wykazywać ujemną wartość $\Delta \nu_{XH}$, gdy pole elektryczne tworzone przez akceptor jest wyjątkowo silne. Zatem ujemny znak $d\mu_{\parallel}^0/dd_{XH}$ jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym, aby dany wodorek charakteryzował się dodatnią wartością przesunięcia częstości ν_{XH} . Wniosek ten oczywiście jest następstwem uproszczonego wzoru (14). Pokazałem zatem, że wzór ten, który wcześniej był z powodzeniem zastosowany przez Hermansson [244, 245] w celu wyjaśnienia tzw. natury niewłaściwego wiązania wodorowego, może być także z powodzeniem użyty do opisu kierunku i wielkości przesunięcia częstości ν_{XH} w wodorkach [H15]. Zwróciłem także uwagę, że, jak na to wskazuje rozkład punktów otrzymanych dla HBeH i przedstawiony na rys. 17, zasadniczo możliwe jest otrzymanie dla pewnego przedziału natężenia jednorodnego pola elektrycznego jednoczesnego skrócenia wiązania wodorkowego X-H oraz ujemnego przesuniecia częstości jego drgania rozciągającego, a więc efektu chyba jak dotąd nie otrzymanego w przypadku układów z wiązaniem wodorowym.

5 Plany badawcze

Plany badawcze na najbliższe lata wynikają głównie z zadań określonych przeze mnie w ramach finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki projektu badawczego pt. "Teoretyczne badania wiązania wodorowego typu charge-inverted" (2015/17/B/ST4/04050). Zadania te, wraz z krótkim przedstawieniem związanych z nimi planów badawczych, zostały podane w formie poszczególnych podrozdziałów.

5.1) CIHB z ciężkimi atomami X i Y

Wykonane do tej pory badania układów z CIHB pokazują, że mają one energię porównywalną do wiązań wodorowych (3-14 kcal/mol), co sugeruje, że CIHB mogą mieć znaczny wpływ na stabilizację różnych układów molekularnych. Dane literaturowe[246] wskazują, że wiązanie wodorkowe X-H staje się słabsze wraz ze wzrostem liczby atomowej atomu X, a zatem wiązanie CIHB powinno stać się silniejsze. Przeprowadzone przeze mnie wstępne obliczenia pokazują, że rzeczywiście tak jest, ale jedynie w przypadku liniowych układów z CIHB. Jak opisałem wcześniej, układy w pełni zoptymalizowane są jednak zgięte w wyniku pewnego wpływu dodatkowego oddziaływania X···H-Y. Może to z kolei

³⁴ Oprócz zaznaczonego przesunięcia w prawo, obszar jasnożółty przesuwa się nieco w dół.

powodować odwrotną relację w zależności od liczby atomowej atomu X. Dlatego planuję przeprowadzenie obliczeń dla modelowych układów $H_3XH\cdots YH_3$, gdzie X = Sn, Pb oraz Y = In, Tl, posiadających albo narzuconą strukturę liniową, albo równowagową, tj. uzyskaną po pełnej optymalizacji geometrii. Głównym celem tych obliczeń ma być zbadanie wpływu obecności ciężkich atomów X i Y na charakterystykę dimerów z CIHB.

5.2) Wpływ obecności dużych podstawników organicznych na właściwości układów z CIHB

Innym czynnikiem wpływającym na właściwości (siłę wiązania, strukturę, etc.) układów z CIHB może być rodzaj podstawniów R_H i R_Y w jednosce R_X -X-H···Y- R_Y , dlatego planuję to zagadnienie badać. Dane dotyczące związków kompleksowych sugerują, że trwałość takich związków jest większa w przypadku, gdy ligandy (podstawniki) są znacznych rozmiarów, o czym wspomniałem w przypisie nr 20. Oprócz możliwych efektów sterycznych nie ma powodu by nie przypuszczać, że podobnie będzie w przypadku układów z międzycząsteczkowym CIHB. Poszukiwanie czynników zwiększających siłę CIHB staje się zatem bardzo atrakcyjne, na co mają być ukierunkowane planowane badania układów z różnego rodzaju podstawnikami organicznymi R_H i R_Y .

5.3) CIHB do karbenowego atomu węgla

Szczególnie ciekawym tematem planowanych badań wydaje się sprawdzenie, czy karbenowy atom węgla może być akceptorem wodorkowego atomu wodoru, prowadząc do CIHB typu $X^{\delta+}-H^{\delta-}\cdots CL_2$. Możliwość taka może w pierwszej chwili wydawać się nieco zaskakująca, gdyż, rozważając karbeny w stanie singletowym, myślimy na ogół o wolnej parze elektronowej na atomie węgla, zapominając o prostopadłym do płaszczyzny atomów CL_2 pustym orbitalu typu p. O ile mi wiadomo jak dotąd nikt nie przeprowadził badań dotyczących akceptorowych możliwości pustego orbitalu p na karbenowym atomie węgla. Zagadnienie to jest jednak w planach moich przyszłych badań, weryfikujących jednocześnie czy sugerowane szczególnie ciekawe wiązanie wodorowe typu *charge-inverted* do karbenowego atomu węgla jest w ogóle możliwe.

5.4) CIHB do pochodnych jonu CR_3^+

Innymi akceptorami wodorkowego atomu wodoru w układach z CIHB, które planuję użyć w moich przyszłych badaniach, mają być jon karboniowy CR_3^+ oraz jego pochodne, które są łatwiejsze w badaniach doświadczalnych niż wodorki YH₃. Obecność dodatniego ładunku powinna także znacznie zwiększyć siłę CIHB, która dodatkowo może być regulowana rodzajem podstwnika R. Obliczenia przeprowadzone dla układów z CIHB do pochodnych jonu CR_3^+ mają zwłaszcza na celu znalezienie przypadków z silnym CIHB, a jednocześnie dających dobry prognostyk na ich laboratoryjną obserwację.

5.5) Wyznaczanie dokładnych wartości eksperymentalnie mierzalnych parametrów charakteryzujących układy z CIHB

Oprócz celów podstawowych, związanych ze znacznym powiększeniem obecnego stanu wiedzy dotyczącej układów z CIHB, planowane badania mają także na celu ułatwienie

eksperymentalnej weryfikacji teoretycznie uzyskanych danych. Dlatego planuję także uzyskanie bardzo dokładnych (*state-of-the-art*) wartości eksperymentalnie mierzalnych parametrów charakteryzujących układy z CIHB. Głównym celem będzie oczywiście wyznaczenie danych dotyczących mostka X-H····Y, jak np. częstość anharmoniczna ν_{XH} , przesunięcie chemiczne dla atomu H, czy stała sprzężenia spin-spin, ${}^{2}J_{XH}$.

6 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

6.1) Badania wchodzące w skład rozprawy doktorskiej

Tematem moich badań opisanych w rozprawie doktorskiej były właściwe i niewłaściwe wiązania wodorowe 35, 36, 241–243, 247, a promotorem rozprawy był prof. dr hab. A. J. Sadlej. Istotna część badań dotyczyła problemu znalezienia wiarygodnego układu referencyjnego, potrzebnego przy szacowaniu energii wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, jak również problemu wiarygodnego określenia wpływu tego wiązania na charakterystyke kontaktu X-H \cdots Y. Wynikiem badań było zaproponowanie [108] wysoce wiarygodnej metody szacowania energii wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych (lub innych oddziaływań), która, w odróżnieniu od innych proponowanych wcześniej metod, uwzględnia przyczynki do energii wiazania pochodzace od zmian parametrów geometrycznych, zachodzących przy przejściu do układów referencyjnych. Poza uzyskaniem miarodajnych oszacowań energii wewnatrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, opracowana metoda oceny energii tych wiązań pozwoliła także na przeprowadzenie dyskusji dotyczącej celowości wprowadzenia koncepcji tzw. wiązań wodorowych wzmacnianych przez rezonans (ang. Resonance-Assisted Hydrogen Bond, RAHB) [248, 249]. Wykazałem, że potrzeba wprowadzenia tej koncepcji może być poddana w wątpliwość. Pokazałem także, że przynajmniej część oddziaływań typu C-H···O(S) może być w rzeczywistości niewiążąca, a zatem przyjmowanie takich i im podobnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych automatycznie za wiązania wodorowe może być błędna.

W następstwie badań dotyczących wpływu efektów sterycznych, obecnych w układach referencyjnych, przebadałem ich wpływ na lokalną kompresję mostka X-H···Y. Wyniki uzyskane dla układów modelowych sugerowały, że podobny efekt można uzyskać poprzez kompresję zewnętrzną, co doprowadziło do zaproponowania prostej możliwości modelowania efektów ciśnieniowych. Następnie zbadałem ich wpływ na układy z międzyi wewnątrzcząsteczkowym wiązaniam wodorowym, a uzyskane wyniki potwierdziły skuteczność zaproponowanego modelu[247].

Oprócz zaproponowanego modelu szacowania energii wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych [108]³⁵, pewnym sukcesem było także zebranie bardzo bogatej literatury, dotyczącej układów, w których występuje niewłaściwe wiązanie wodorowe, a zwłaszcza dotyczącej samej natury tego, ciekawego i w swoim czasie uznanego za niezwykłe, oddziaływania. Wynikiem intensywnego gromadzenia danych są dwie samodzielne prace przeglądowe we Wiadomościach Chemicznych [35, 36].

³⁵ Artukuł ten ma obecnie (lipiec, 2017r.) 74 cytowania.

6.2) Badania po doktoracie niewchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej

Z uwagi na to, że tematyka badań niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej jest dość szeroka, dla większej przejrzystości wprowadzone zostały cztery krótkie podrozdziały. Przy czym opisałem tylko te badania, w których udziale miałem decydujący lub chociaż równy wkład, a we wszystkich artykułach, powstałych w wyniku przeprowadzenia tych badań, byłem autorem korespondencyjnym.

6.2.1) Dwuwalencyjny atom węgla jako akceptor protonu

Będąc pod wrażeniem ciekawego i inspirującego wykładu pt. "The Chemistry of Divalent Carbon(0) Compounds - A Challenge for Experiment", wygłoszonego przez prof. G. Frenkinga podczas IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry w Santiago de Compostela w lipcu 2008 r., wspólnie z dr hab. M. Palusiakiem postanowiłem zbadać protonoakceptorowe właściwości dwuwalencyjnego atomu węgla w karbodifosforanach i karbenach[250]. Uzyskane wyniki badań potwierdziły, że dwuwalencyjny atom węgla w obu grupach związków rzeczywiście może tworzyć dość silne wiązanie wodorowe i wobec tego powinien być traktowany jako potencjalny akceptor protonu w wiązaniu wodorowym, podobnie jak np. atom tlenu czy azotu. Były to najprawdopodobniej pierwsze na świecie obliczenia, których celem było pokazanie, że wiązanie wodorowe do wolnej pary elektronowej dwuwalencyjnego atomu węgla jest możliwe.

6.2.2) Wpływ ograniczenia przestrzennego na energię wiązania wodorowego

Kontynuując tematykę rozpoczętą pod koniec okresu pisania doktoratu, związaną z badaniem wpływu otoczenia przestrzennego na właściwości cząsteczek z wiązaniem wodorowym^[247], postanowiłem podjąć próbę zbadania wpływu ciśnienia zewnętrznego na energię wiązania wodorowego [251]. W tym celu wykorzystałem bardzo uproszczoną formę klatki helowej, w której zamknięty był badany układ modelowy. Mianowicie liniowy dimer $FH \cdots NCH$ został ograniczony dwoma atomami helu, a następnie zmiana ciśnienia zewnetrzenego była modelowana poprzez zmianę odległości pomiędzy tymi atomami. Proponując kilka metod pokazałem, że energia wiązania wodorowego w układzie ograniczonym zmniejsza się w sposób ciągły wraz ze wzrostem ciśnienia wywieranego na ten układ. Obliczenia zostały wykonane na superkomputerze MareNostrum, znajdującym się w Barcelona Supercomputing Centre-Centro Nacional de Supercomputación (BSC-CNS), do którego uzyskałem czasowy dostęp dzięki projektowi HPC-EUROPA++ w ramach europejskiego programu "Structuring the European Research Area". W celu realizacji projektu odbyłem dwa krótkoterminowe staże u prof. M. Soli w Institut de Química Computacional w Gironie. Obliczenia przeprowadzone przeze mnie w ramach tego projektu były pierwszą na świecie próbą opisu wpływu ciśnienia zewnętrznego na energię wiązania wodorowego.

6.2.3) Wpływ bazy funkcyjnej na wartości parametrów QTAIM

Oprócz badań dotyczących właściwości różnego rodzaju oddziaływań, zajmowałem się także badaniem wpływu baz funkcyjnych na wartości parametrów uzyskanych za pomocą QTAIM[103, 104]. Metoda QTAIM jest bardzo często używana w badaniach najróżniejszych oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, a prawdopodobnie najczęściej wiązań wodorowych. Z tego powodu szczególnie atrakcyjne wydało się przeprowadzenie obliczeń dla trzech modelowych dimerów ($F_3CH\cdots NH_3$, $F_3CH\cdots NCH$, $FCCH\cdots NH_3$) posiadających wiązanie wodorowe typu C- $H\cdots N$. Wraz z dr hab. M. Palusiakiem pokazałem, że wartości wybranych parametrów QTAIM, wyznaczonych w punktach krytycznych wiązań wodorowych badanych dimerów, praktycznie nie zależą od użytej w obliczeniach bazy funkcyjnej. Jedynie bazy cc-pVDZ oraz aug-cc-pVDZ dały słabe wyniki[103].

Rozwinięciem tych badań było przeprowadzenie podobnej analizy dla zaznaczonych wiązań kowalencyjnych w następujących cząsteczkach: H_3C-CH_3 , H_3C-F , H_3C-OH , $H_2C=CH_2$, $H_2C=O$, $HC\equiv CH$, $N\equiv N$, $HC\equiv N[104]$. W ten sposób uzyskaliśmy bogaty zbiór danych, który odnosił się do wiązań kowalencyjnych różnych typów: pojedynczych, podwójnych, potrójnych, niepolarnych i polarnych. Pokazaliśmy, że metody HF i DFT dają zbliżone wartości parametrów QTAIM. Podobnie jak w przypadku wiązań wodorowych, najmniejsze bazy funkcyjne 6-31G oraz (aug)-cc-pVDZ dały słabe wyniki w porównaniu do wartości otrzymanych za pomocą bazy aug-cc-pVTZ. Pokazaliśmy, że wartości parametrów QTAIM mogą być dość czułe na zmianę metody i bazy w przypadku wiązań wielokrotnych oraz spolaryzowanych.

6.2.4) Dowody istnienia niewiążących oddziaływań Y \cdots Y oraz X \cdots O

Bardzo ważnym i często podkreślanym przez Badera wnioskiem wypływającym z QTAIM jest, że obecność ścieżki wiązania oraz odpowiadającego jej punktu krytycznego wiązania zawsze wskazuje na wiążący, tj. stabilizujący charakter wiązania, któremu ta ścieżka odpowiada^[61, 62]. Niestety stwierdzenie to wiedzie do dość automatycznego uznawania za kontakty wiażące nawet te, które mogłyby być uznane za niewiążące na podstawie innych charakterystyk. Na przykład Palusiak i Grabowski [252], na podstawie obecności ścieżki wiązania, punktu krytycznego (wiązania) kontaktu $Cl \cdots O$ oraz stosunkowo dużej wartości gestości elektronowej (0,01 j. at.), uznali, że oddziaływanie $Cl \cdots O$ w ZZ-3-chloropropenalu jest wiażące pomimo tego, że forma zamknieta (a wiec z oddziaływaniem Cl···O) okazała się być mniej stabilna, aniżeli forma otwarta. Informacje o wiążących wewnątrzcząsteczkowych oddziaływaniach typu $F \cdots F$ pojawiły się także np. w pracach Vila i in. [253] oraz Matta i in. [254]. Pomimo bardzo wielu ważnych argumentów wskazanych przez Badera, istnieje w literaturze dość długa i bardzo ciekawa dyskusja dotycząca tego, czy rzeczywiście, jak głosił Bader, jednoczesne obecności ścieżki i punktu krytycznego wiązania zawsze muszą bezdyskusyjnie oznaczać wiążący charakter tego wiązania. Dyskusja ta została najprawdopodobniej rozpoczęta przez Cioslowskiego, według którego ścieżka wiazania może także wskazywać niewiażace oddziaływanie odpychające, jak to ma miejsce w przypadku sterycznie ograniczonych układów [255–257]. Klasycznym przykładem dotyczącym sporu jest oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru w pozycji

orto w płaskim difenylu. Podczas gdy Bader i in.[258] rozpatrywali to oddziaływanie jako wiążące oddziaływanie wodorowo-wodorowe (ang. hydrogen-hydrogen bonding), Poater i in. wykazali odpychający charakter tego oddziaływania[259, 260].

Ponieważ moim zdaniem o wiążącym lub niewiążącym charakterze danego oddziaływania powinna świadczyć jego energia (tj. energia oddziaływania), a nie obecność bądź nieobecność ścieżki i punktu krytycznego wiązania, postanowiłem włączyć się do dyskusji, czego wynikiem jest artykuł[109]³⁶. Artykuł ten zaliczam do swoich największych sukcesów, gdyż jest to moja najczęściej cytowana (52 cytowania) praca samodzielna. Korzystając z dość dużego zbioru cząsteczek posiadających wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie typu X···O (X = F, Cl, Br, I), O···O lub F···F, a następnie stosując różne metody szacowania energii oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, pokazałem[109], że we wszystkich rozpatrywanych przeze mnie przypadkach oddziaływania te są niewiążące, tj. są odpychające, co zostało także poparte dokładną analizą zmian strukturalnych w badanych cząsteczkach.

W celu zwiększenia wiarygodności uzyskanego wniosku, dotyczącego niewiążącego charakteru oddziaływania X···O (X = F, Cl, Br) w ZZ-3-halogenopropenalu, energia tego oddziaływania została także wyznaczona za pomocą modelu dimeru, w którym oddziałujący fragment C-X···O=CH pochodził z rozpatrywanego konformeru ZZ cząsteczki 3-halogenopropenalu[261]. W tym przypadku energia oddziaływania jest ściśle zdefiniowana. Obliczenia wykorzystujące użyty model dimeru także wskazały na niewiążący charakter oddziaływania X···O w ZZ-3-halogenopropenalu. Wykonane przeze mnie badania pokazały zatem, że jednoczesne obecności ścieżki oraz punktu krytycznego wiązania niekoniecznie muszą wskazywać na wiążący charakter tego wiązania. Moim zdaniem obecność ta jest natomiast wynikiem pewnego nagromadzenia ładunku w obszarze międzyjądrowym, wynikającym z wymuszonej bliskości oddziałujących (odpychająco) atomów. Identycznego zdania byli wcześniej Cerpa i in.[262].

Z uwagi na na to, że różne metody szacowania energii oddziaływań wewnatrzcząsteczkowych mogą prowadzić do dość znacznego rozrzutu uzyskanych wartości oraz z uwagi na ograniczona stosowalność tych metod w zależności od konkretnego przypadku, bardzo ważnym zagadnieniem jest ich wiarygodność. Jest to szczególnie ważne, gdy rozpatrywne oddziaływania są dość słabe, jak to ma miejsce np. w przypadku wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania typu C-H···O. Choć na ogół oddziaływanie tego typu automatycznie jest uznawane za wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, stwierdzenie to wymaga wykazania, że oddziaływanie to jest przyciągające, tj. wiążące. Korzystając z wielu metod (w tym schematu zaproponowanego przeze mnie wraz z dr A. Kaczmarek i prof. A. J. Sadlejem^[108], GCM) wspólnie z dr G. Monaco wykonałem oszacowania energii wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań (głównie typu $C-H\cdots O$) w 27 układach. Uzyskanie bogatego zbioru danych pozwoliło następnie na badanie wiarygodności użytych oszacowań na podstawie analizy statystycznej oraz równań otrzymanych zależności korelacyjnych. Ważnym wynikiem było pokazanie, że, w zależności od użytej metody szacowania energii, metody te mogą dać dość szeroki przedział wartości, które mogą różnić się nawet znakiem. Zatem, podczas gdy jedna metoda wskaże na wiążący charakter oddziaływania $C-H\cdots O$

³⁶ We wstępie do tego artykułu znaleźć można także o wiele bogatszą dyskusję dotycząca prawdziwości stwierdzenia podanego przez Badera[61, 62] wraz z przykładami.

(i wobec tego wiązanie wodorowe), inna może wskazać charakter niewiążący. Wynik ten wynika także z różnych punktów zerowych rozpatrywanych metod, co zostało przedstawione na rys. 19. W pracy tej także zaproponowaliśmy nową metodę (ang. *Geometry Corrected Related Rotamers Method, GCRRM*), która jest poprawioną wersją wcześniej zaproponowanej metody GCM[108].



Rysunek 19: Zależności pomiędzy, wyznaczonymi za pomoca różnych metod, wartościami energii oddziaływania i gęstością elektronową, obliczoną w punkcie krytycznym wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu $C-H \cdots O[110]$.

Bibliografia

Prace z cyklu habilitacyjnego:

- [H1] M. Jabłoński⊠, "Binding of X-H to the lone-pair vacancy: Charge-inverted hydrogen bond", Chem. Phys. Lett. 2009, 477, 374-376 (IF: 2.291). DOI: 10. 1016/j.cplett.2009.07.009.
- [H2] M. Jabłoński⊠, "Theoretical insight into the nature of the intermolecular chargeinverted hydrogen bond", Comput. Theor. Chem. 2012, 998, 39–45 (IF: 1.139). DOI: 10.1016/j.comptc.2012.05.023.
- [H3] M. Jabłoński[⊠] i W. A. Sokalski, "Physical nature of interactions in chargeinverted hydrogen bonds", *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *552*, 156–161 (IF: 2.145). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.09.061.
- [H4] S. Yourdkhani i M. Jabłoński[⊠], "Revealing the Physical Nature and the Strength of Charge-Inverted Hydrogen Bonds by SAPT(DFT), MP2, SCS-MP2, MP2C, and CCSD(T) Methods", J. Comput. Chem. 2017, 38, 773-780 (IF: 3.229). DOI: 10.1002/jcc.24739.
- [H5] M. Jabłoński⊠, "Intramolecular charge-inverted hydrogen bond", J. Mol. Struct.: THEOCHEM 2010, 948, 21-24 (IF: 1.288). DOI: 10.1016/j.theochem.2010. 02.013.
- [H6] M. Jabłoński[∞], "Full vs. constrain geometry optimization in the open-closed method in estimating the energy of intramolecular charge-inverted hydrogen bonds", *Chem. Phys.* 2010, 376, 76–83 (IF: 2.017). DOI: 10.1016/j.chemphys. 2010.08.005.
- [H7] M. Jabłoński[∞], "Strength of Si-H···B charge-inverted hydrogen bonds in 1silacyclopent-2-enes and 1-silacyclohex-2-enes", Struct. Chem. 2017, (IF: 1.582).
 DOI: 10.1007/s11224-017-0939-6.
- [H8] M. Jabłoński⊠, "Charge-inverted hydrogen bond vs. other interactions possessing a hydridic hydrogen atom", *Chem. Phys.* 2014, 433, 76–84 (IF: 1.652). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.01.021.
- [H9] M. Jabłoński⊠, "QTAIM-Based Comparison of Agostic Bonds and Intramolecular Charge-Inverted Hydrogen Bonds", J. Phys. Chem. A 2015, 119, 4993–5008 (IF: 2.883). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b02041.
- [H10] M. Jabłoński[⊠], "Geometry- and QTAIM-Based Comparison of Intramolecular Charge-Inverted Hydrogen Bonds, M··· (H-Si) "Agostic Bond", and M··· (η²-SiH) σ Interactions", J. Phys. Chem. A 2015, 119, 11384–11396 (IF: 2.883). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b07013.
- [H11] M. Jabłoński⊠, "Comparative study of geometric and QTAIM-based differences between X–H···Y intramolecular charge-inverted hydrogen bonds, M₁···(H–X) agostic bonds and M₂···(η²-XH) σ interactions (X = Si, Ge; Y = Al, Ga; M₁ = Ti, Co; M₂ = Mn, Fe, Cr)", Comput. Theor. Chem. 2016, 1096, 54–65 (IF: 1.549). DOI: 10.1016/j.comptc.2016.09.023.

- [H12] M. Jabłoński^{ZI}, "Systematic studies of the influence of electronegative X (X = F and Cl) substituents on the structure of the Mn-H-Si unit and the strength of the $M \cdots (\eta^2$ -SiH) σ interaction in Cp(OC)₂Mn[η^2 -H(SiH_{3-n}X_n)] (n = 0-3) complexes", *Comput. Theor. Chem.* **2016**, 1076, 51–56 (IF: 1.549). DOI: 10. 1016/j.comptc.2015.12.002.
- [H13] M. Jabłoński⊠, "Conciliatory Inductive Model Explaining the Origin of Changes in the η²-SiH Bond Length Caused by Presence of Strongly Electronegative Atoms X (X = F, Cl) in Cp(OC)₂Mn[η²-H(SiH_{3-n}X_n)] (n = 0-3) Complexes", J. Phys. Chem. A 2016, 120, 4211-4222 (IF: 2.847). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b02900.
- [H14] M. Jabłoński[⊠] i M. Palusiak, "Nature of a Hydride–Halogen Bond. A SAPT-, QTAIM-, and NBO-Based Study", *J. Phys. Chem. A* 2012, *116*, 2322–2332 (IF: 2.771). DOI: 10.1021/jp211606t.
- [H15] M. Jabłoński[⊠], "Red and Blue Shifted Hydridic Bonds", J. Comput. Chem. 2014, 35, 1739–1747 (IF: 3.589). DOI: 10.1002/jcc.23678.

Pozostałe cytowane prace:

- [16] L. Pauling, "The shared-electron chemical bond", Proc. N. A. S. 1928, 14, 359–362.
- [17] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornel University Press, Ithaca, New York, 1939.
- [18] D. Hadži, red., The Hydrogen Bond, Pergamon, New York, 1957.
- [19] D. Hadži i W. H. Thompson, red., Hydrogen Bonding, Pergamon, Oxford, 1959.
- [20] G. C. Pimentel i A. L. McClellan, *The Hydrogen Bonding*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960.
- [21] S. Bratož, "Electronic Theories of Hydrogen Bonding", Adv. in Quantum Chem. 1967, 3, 209–237.
- [22] H. Ratajczak i W. J. Orville-Thomas, "Hydrogen-bond studies: Part I. The relation between vibrational frequencies and bond length in O-H β O hydrogen-bonded systems", J. Mol. Struct. **1968**, 1, 449–461.
- [23] A. S. N. Murthy i C. N. R. Rao, "Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond", Appl. Spectrosc. Rev. 1968, 2 (1), 69–191.
- [24] L. Sobczyk, red., Wiązanie wodorowe, PWN, Warszawa, 1969.
- [25] S. N. Vinogradov i R. H. Linnell, Hydrogen Bonding, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, 1971.
- [26] H. Ratajczak, "Charge-Transfer Properties of the Hydrogen Bond. I. Theory of the Enhancement of Dipole Moment of Hydrogen-Bonded Systems", J. Phys. Chem. 1976, 76, 3000–3004.
- [27] P. Schuster, G. Zundel i C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments*, t. I-III. North Holland, Amsterdam, 1976.
- [28] G. A. Jeffrey, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

- [29] G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Topics in Physical Chemistry, Oxford University Press, New York, 1997.
- [30] D. Hadži, red., Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding, Wiley, Chichester, 1997.
- [31] S. Scheiner, Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective, Oxford University Press, New York, 1997.
- [32] S. Scheiner, Molecular Interactions: From van der Waals to Strongly Bound Complexes, Wiley, Chichester, 1997.
- [33] G. R. Desiraju i T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [34] P. Hobza i Z. Havlas, "Blue-Shifting Hydrogen Bonds", Chem. Rev. 2000, 100, 4253–4264.
- [35] M. Jabłoński, "Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. I. Przegląd wyników teoretycznych", Wiad. Chem. 2004, 58 (7-8), 511–534.
- [36] M. Jabłoński, "Niekonwencjonalne wiązania wodorowe. II. Natura przesunięcia do wyższych częstości", Wiad. Chem. 2004, 58 (11-12), 791–814.
- [37] L. Sobczyk, S. J. Grabowski i T. M. Krygowski, "Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization", *Chem. Rev.* 2005, 105, 3513–3560.
- [38] S. J. Grabowski, red., *Hydrogen Bonding New Insights*, t. 3. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics. Springer, Amsterdam, 2006.
- [39] G. Gilli i P. Gilli, The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory, Oxford University Press, Oxford, 2009.
- [40] S. J. Grabowski, "What Is the Covalency of Hydrogen Bonding?", Chem. Rev. 2011, 111, 2597–2625.
- [41] S. J. Grabowski, "Wiązanie wodorowe i inne oddziaływania typu kwas Lewisa zasada Lewisa", Wiad. Chem. 2011, 65 (11-12), 975–1001.
- [42] 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 i D. J. Nesbitt, "Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.* 2011, 83 (8), 1619–1636.
- [43] 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 i D. J. Nesbitt, "Defining the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)", *Pure Appl. Chem.* 2011, 83 (8), 1637–1641.
- [44] M. Cavalleri, Local Structure of Hydrogen-Bonded Liquids, Stockholm University, 2004.
- [45] B. Wrackmeyer, O. L. Tok i Y. N. Bubnov, "The First Si-H-B Bridge: Combination of 1,1-Organoboration and Hydrosilylation", Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38 (1/2), 124–126.

- [46] B. Wrackmeyer i O. L. Tok, "Isotope-induced chemical shifts ²Δ^{10/11}B(²⁹Si) in alkenylsilane containing three- and four-coordinate boron. A new tool for studying weak intramolecular boron-element bonds", Magn. Reson. Chem. 2002, 40, 406–411.
- [47] B. Wrackmeyer, W. Milius i O. L. Tok, "Reaction of Alkyn-1-yl(diorganyl)silanes with 1-Boraadamantane: Si-H-B Bridges Confirmed by the Molecular Structure in the Solid State and in Solution", *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4732–4738.
- [48] B. Wrackmeyer, O. L. Tok i Y. N. Bubnov, "1,1-Allylboration of bis(silyl)ethynes: electron-deficient Si-H-B bridges and novel heterocycles via intramolecular hydrosilylation", Appl. Organometal. Chem. 2004, 18, 43–50.
- [49] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, A. Khan i A. Badshah, "1,1-Organoboration of silylethynyltin compounds studied by multinuclear magnetic resonance spectroscopy: isomerization at the C=C bonds and electron-deficient Si-H-B bridges", Appl. Organometal. Chem. 2005, 19, 1249–1256.
- [50] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, W. Milius, A. Khan i A. Badshah, "1-Silacyclopent-2-enes and 1-silacyclohex-2-enes bearing functionally substituted silyl groups in 2-positions. Novel electron-deficient Si-H-B bridges", *Appl. Organometal. Chem.* 2006, 20, 99–105.
- [51] B. Wrackmeyer, O. L. Tok i R. Kempe, "An efficient route to substituted 1silacyclopent-2-enes and 1-silacyclohex-2-enes via consecutive 1,2-hydroboration and 1,1-organoboration", *Inorganica Chimica Acta* 2005, 358, 4183–4190.
- [52] S. Hu, J. Kim, P. Tarakeshwar i K. S. Kim, "Insights into the Nature of SiH₄-BH₃ Complex: Theoretical Investigation of New Mechanistic Pathways Involving SiH₃['] and BH₄['] Radicals", J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 6817–6822.
- [53] S. J. Grabowski, "Boron and other Triel Lewis Acid Centers: From Hypovalency to Hypervalency", *Chem. Phys. Chem.* **2014**, 15, 2985–2993.
- [54] S. J. Grabowski, "Triel Bonds, π-Hole-π-Electrons Interactions in Complexes of Boron and Aluminium Trihalides and Trihydrides with Acetylene and Ethylene", *Molecules* 2015, 20, 11297–11316.
- [55] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, K. E. Riley i P. Politzer, "σ-Holes, π-holes and electrostatically-driven interactions", J. Mol. Model 2012, 18, 541–546.
- [56] P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, "Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11178–11189.
- [57] S. J. Grabowski, "π-Hole Bonds: Boron and Aluminum Lewis Acid Centers", Chem. Phys. Chem. 2015, 16, 1470–1479.
- [58] K. B. Wiberg, "Application of the Pople-Santry-Segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane", *Tetrahedron* 1968, 24, 1083–1096.
- [59] A. E. Reed, L. A. Curtiss i F. Weinhold, "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint", *Chem. Rev.* 1988, 88, 899–926.

- [60] F. Weinhold i C. R. Landis, Valency and Bonding A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
- [61] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, New York, 1990.
- [62] R. F. W. Bader, "A Bond Path: A Universal Indicator of Bonded Interactions", J. Phys. Chem. A 1998, 102, 7314–7323.
- [63] P. L. A. Popelier, Atoms in Molecules. An Introduction, Longman, Singapore, 2000.
- [64] C. F. Matta i R. J. Boyd, The Quantum Theory of Atoms in Molecules, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [65] C. M. Breneman i K. B. Wiberg, "Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis", J. Comput. Chem. 1990, 11, 361–373.
- [66] W. A. Sokalski, S. Roszak i K. Pecul, "An Efficient Procedure For Decomposition of the SCF Interaction Energy Into Components With Reduced Basis Set Dependence", *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 153–159.
- [67] W. A. Sokalski i S. Roszak, "Efficient techniques for the decomposition of intermolecular interaction energy at SCF level and beyond", J. Mol. Struct. (Theochem) 1991, 234, 387–400.
- [68] K. M. Langner, W. A. Sokalski i J. Leszczynski, "Intriguing relations of interaction energy components in stacked nucleic acids", J. Chem. Phys. 2007, 127, 111102.
- [69] T. Brinck, J. S. Murray i P. Politzer, "Surface Electrostatic Potentials of Halogenated Methanes as Indicators of Directional Intermolecular Interactions", Int. J. Quant. Chem. Quantum Biol. Symp. 1992, 19, 57–64.
- [70] J. S. Murray, K. Paulsen i P. Politzer, "Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions", *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1994**, *106*, 267–275.
- [71] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray i P. Politzer, "Halogen bonding: the σ -hole", J. Mol. Model. 2007, 13, 291–296.
- [72] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma i J. S. Murray, "An overview of halogen bonding", J. Mol. Model. 2007, 13, 305–311.
- [73] J. S. Murray, P. Lane i P. Politzer, "Expansion of the σ -hole concept", J. Mol. Model. 2009, 15, 723–729.
- [74] A. D. Buckingham i P. W. Fowler, "Do electrostatic interactions predict structures of van der Waals molecules?", J. Chem. Phys. 1983, 79, 6426–6428.
- [75] A. P. L. Rendell, G. B. Bacskay i N. S. Hush, "The Validity of Electrostatic Predictions of the Shapes of van der Waals Dimers", *Chem. Phys. Lett.* 1985, 117, 400–408.
- [76] G. J. B. Hurst, P. W. Fowler, A. J. Stone i A. D. Buckingham, "Intermolecular Forces in van der Waals Dimers", Int. J. Quant. Chem. 1986, 29, 1223–1239.

- [77] W. A. Sokalski, A. H. Lowrey, S. Roszak, V. Lewchenko, J. Blaisdell, P. C. Hariharan i J. J. Kaufman, "Nonempirical Atom-Atom Potentials for Main Components of Intermolecular Interaction Energy", J. Comput. Chem. 1986, 7, 693–700.
- [78] F. A. Baiocchi, W. Reiher i W. Klemperer, "Comments on "Do electrostatic interactions predict structures of van der Waals molecules?", J. Chem. Phys. 1983, 79, 6428–6429.
- [79] A. J. Misqitta i K. Szalewicz, "Intermolecular forces from asymptotically corrected density functional description of monomers", *Chem. Phys. Lett.* 2002, 357, 301– 306.
- [80] A. Heßelmann i G. Jansen, "First-order intermolecular interaction energies from Kohn–Sham orbitals", Chem. Phys. Lett. 2002, 357, 464–470.
- [81] A. Heßelmann i G. Jansen, "Intermolecular induction and exchange-induction energies from coupled-perturbed Kohn–Sham density functional theory", *Chem. Phys. Lett.* 2002, 362, 319–325.
- [82] A. Heßelmann i G. Jansen, "Intermolecular dispersion energies from timedependent density functional theory", *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 778–784.
- [83] A. Heßelmann i G. Jansen, "The helium dimer potential from a combined density functional theory and symmetry-adapted perturbation theory approach using an exact exchange–correlation potential", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 5010–5014.
- [84] A. J. Misquitta, B. Jeziorski i K. Szalewicz, "Dispersion Energy from Density-Functional Theory Description of Monomers", *Phys. Rev. Lett.* 2003, *91*, 033201.
- [85] R. Podeszwa, R. Bukowski i K. Szalewicz, "Density-Fitting Method in Symmetry-Adapted Perturbation Theory Based on Kohn-Sham Description of Monomers", J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 400–412.
- [86] A. Hesselmann i T. Korona, "On the accuracy of DFT-SAPT, MP2, SCS-MP2, MP2C, and DFT+Disp methods for the interaction energies of endohedral complexes of the C₆₀ fullerene with a rare gas atom", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 732–743.
- [87] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski i K. Szalewicz, "Intermolecular potentials based on symmetry-adapted perturbation theory with dispersion energies from time-dependent density-functional calculations", J. Chem. Phys. 2005, 123, 214103.
- [88] C. Møller i M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", Phys. Rev. 1934, 46, 618–622.
- [89] M. Head-Gordon, J. A. Pople i M. J. Frisch, "MP2 Energy Evaluation by Direct Methods", Chem. Phys. Lett. 1988, 153, 503–506.
- [90] S. Grimme, "Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies", J. Chem. Phys. 2003, 118, 9095–9102.

- [91] Á. Szabados, "Theoretical interpretation of Grimme's spin-component-scaled second order Møller-Plesset theory", J. Chem. Phys. 2006, 125, 214105.
- [92] R. F. Fink, "Spin-component-scaled Møller–Plesset (SCS-MP) perturbation theory: A generalization of the MP approach with improved properties", J. Chem. Phys. 2010, 133, 174113.
- [93] A. Heßelmann, "Improved supermolecular second order Møller–Plesset intermolecular interaction energies using time-dependent density functional response theory", J. Chem. Phys. 2008, 128, 144112.
- [94] M. Pitoňák i A. Heßelmann, "Accurate Intermolecular Interaction Energies from a Combination of MP2 and TDDFT Response Theory", J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 168–178.
- [95] J. Čižek, "On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods", J. Chem. Phys. 1966, 45, 4256–4266.
- [96] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople i M. Head-Gordon, "A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories", *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 479–483.
- T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.
 I. The atoms boron through neon and hydrogen", J. Chem. Phys. 1989, 90, 1007–1023.
- [98] D. E. Woon i T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon", J. Chem. Phys. 1993, 98, 1358–1371.
- [99] D. E. Woon i T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon", J. Chem. Phys. 1995, 103, 4572–4585.
- [100] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson i T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton", J. Chem. Phys. 1999, 110, 7667–7676.
- [101] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen i A. K. Wilson, "Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O", *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 243–252.
- [102] A. Heßelmann i T. Korona, "Intermolecular symmetry-adapted perturbation theory study of large organic complexes", J. Chem. Phys. 2014, 141, 094107.
- [103] M. Jabłoński i M. Palusiak, "Basis Set and Method Dependence in Atoms in Molecules Calculations", J. Phys. Chem. A 2010, 114, 2240–2244.
- [104] M. Jabłoński i M. Palusiak, "Basis Set and Method Dependence in Quantum Theory of Atoms in Molecules Calculations for Covalent Bonds", J. Phys. Chem. A 2010, 114, 12498–12505.
- [105] T. Korona, A. Hesselmann i H. Dodziuk, "Symmetry-Adapted Perturbation Theory Applied to Endohedral Fullerene Complexes: A Stability Study of H₂@C₆₀ and 2H₂@C₆₀", J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 1585–1596.

- [106] J. S. Craw i G. B. Bacskay, "Quantum-chemical Studies of Hydrogen Bonding involving Thioxoketones, Thienols, Thioformaldehyde and Hydrogen Sulfide with Specific Reference to the Strength of Intramolecular Hydrogen Bonds", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992, 88, 2315–2321.
- [107] G. Buemi i F. Zuccarello, "Is the intramolecular hydrogen bond energy valuable from internal rotation barriers?", J. Mol. Struct. (Theochem) 2002, 581, 71–85.
- [108] M. Jabłoński, A. Kaczmarek i A. J. Sadlej, "Estimates of the Energy of Intramolecular Hydrogen Bonds", J. Phys. Chem. A 2006, 110, 10890–10898.
- [109] M. Jabłoński, "Energetic and Geometrical Evidence of Nonbonding Character of Some Intramolecular Halogen...Oxygen and Other Y...Y Interactions", J. Phys. Chem. A 2006, 116, 3753–3764.
- [110] M. Jabłoński i G. Monaco, "Different Zeroes of Interaction Energies As the Cause of Opposite Results on the Stabilizing Nature of C-H···O Intramolecular Interactions", J. Chem. Inf. Model. 2013, 53, 1661–1675.
- [111] P. Schuster, "LCAO-MO-Beschreibung intramolekularer Wasserstoffbrücken", Mh. Chem. 1969, 100, 2084–2095.
- [112] S. J. Grabowski, "Hydrogen bonding strength-measures based on geometric and topological parameters", J. Phys. Org. Chem. 2004, 17, 18–31.
- [113] S. Scheiner, T. Kar i M. Čuma, "Excited State Intramolecular Proton Transfer in Anionic Analogues of Malonaldehyde", J. Phys. Chem. A 1997, 101, 5901–5909.
- [114] M. Cuma, S. Scheiner i T. Kar, "Effect of adjoining aromatic ring upon excited state proton transfer, o-hydroxybenzaldehyde", J. Mol. Struct. (Theochem) 1999, 467, 37–49.
- [115] G. Chung, O. Kwon i Y. Kwon, "Theoretical Study on 1,2-Dihydroxybenzene and 2-Hydroxythiophenol: Intramolecular Hydrogen Bonding", J. Phys. Chem. A 1997, 101, 9415–9420.
- [116] U. Koch i P. L. A. Popelier, "Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density", J. Phys. Chem. 1995, 99, 9747–9754.
- [117] E. Espinosa, E. Molins i C. Lecomte, "Hydrogen bond strength revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities", *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 170–173.
- [118] S. J. Grabowski, "Ab Initio Calculations on Conventional and Unconventional Hydrogen Bonds–Study of the Hydrogen Bond Strength", J. Phys. Chem. A 2001, 105, 10739–10746.
- [119] S. J. Grabowski, "An estimation of strength of intramolecular hydrogen bonds ab initio and AIM studies", J. Mol. Struct. 2001, 562, 137–143.
- [120] M. Palusiak i S. J. Grabowski, "Methoxy group as an acceptor of proton in hydrogen bonds", J. Mol. Struct. 2002, 642, 97–104.
- [121] P. M. Dominiak, A. Makal, P. R. Mallinson, K. Trzcinska, J. Eilmes, E. Grech, M. Chruszcz, W. Minor i K. Woźniak, "Continua of Interactions between Pairs of Atoms in Molecular Crystals", *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1941–1949.

- [122] S. J. Grabowski, M. Palusiak, A. T. Dubis, A. Pfitzner i M. Zabel, "Inter- and intramolecular hydrogen bonds – Structures of 1-methylpyrrole-2-carboxamide and 1-hydroxypyrrole-2-carboxamide", J. Mol. Struct. 2007, 844-845, 173–180.
- [123] I. Mata, I. Alkorta, E. Molins i E. Espinosa, "Universal Features of the Electron Density Distribution in Hydrogen-Bonding Regions: A Comprehensive Study Involving H···X (X = H, C, N, O, F, S, Cl, π) Interactions", Chem. Eur. J. 2010, 16, 2442–2452.
- [124] W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom i J. A. Pople, "Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. V. Molecular Theory of Bond Separation", J. Am. Chem. Soc. 1970, 92, 4796–4801.
- [125] P. George, M. Trachtman, C. W. Bock i A. M. Brett, "An Alternative Approach to the Problem of Assessing Stabilization Energies in Cyclic Conjugated Hydrocarbons", *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1975**, *38*, 121–129.
- [126] W. J. Hehre, L. Radom, P. von Schleyer i J. A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986.
- [127] M. M. Deshmukh, S. R. Gadre i L. J. Bartolotti, "Estimation of Intramolecular Hydrogen Bond Energy via Molecular Tailoring Approach", J. Phys. Chem. A 2006, 110, 12519–12523.
- [128] M. M. Deshmukh, C. H. Suresh i S. R. Gadre, "Intramolecular Hydrogen Bond Energy in Polyhydroxy Systems: A Critical Comparision of Molecular Tailoring and Isodesmic Approaches", J. Phys. Chem. A 2007, 111, 6472–6480.
- [129] M. M. Deshmukh, L. J. Bartolotti i S. R. Gadre, "Intramolecular Hydrogen Bonding and Cooperative Interactions in Carbohydrates via the Molecular Tailoring Approach", J. Phys. Chem. A 2008, 112, 312–321.
- [130] M. M. Deshmukh i S. R. Gadre, "Estimation of N-H···O=C Intramolecular Hydrogen Bond Energy in Polypeptides", J. Phys. Chem. A 2009, 113, 7927– 7932.
- [131] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot i S. C. ward, "The Cambridge Structural Database", Acta Cryst. 2016, B72, 171–179.
- [132] I. Rozas, I. Alkorta i J. Elguero, "Inverse Hydrogen-Bonded Complexes", J. Phys. Chem. A 1997, 101, 4236–4244.
- [133] Q. Li, Y. Wang, W. Li, J. Cheng, B. Gong i J. Sun, "Prediction and characterization of the HMgHi···LiX (X = H, OH, F, CCH, CN, and NC) complexes: a lithium-hydride lithium bond", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 2402–2407.
- [134] F. A. Cotton, J. H. Matonic i C. A. Murillo, "Triply Bonded Nb⁴⁺₂ Tetragonal Lantern Compounds: Some Accompanied by Novel B–H···Na⁺ Interactions", J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 6047–6052.
- [135] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski i J. Leszczynski, "Hydride bonding Ab initio studies of BeH₂...Li⁺, BeH₂...Na⁺ and BeH₂...Mg²⁺ model systems", *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 334–339.
- [136] M. P. Brown i R. W. Heseltine, "Co-ordinated BH₃ as a Proton Acceptor Group in Hydrogen Bonding", *Chem. Commun.* **1968**, 1551–1552.

- [137] R. C. Stevens, R. Bau, D. Milstein, O. Blum i T. F. Koetzle, "Concept of the H(δ+)···H(δ−) Interaction. A Low-temperature Neutron Diffraction Study of cis-[IrH(OH)(PMe₃)₄]PF₆", J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1990**, 1429–1432.
- [138] T. B. Richardson, S. de Gala i R. H. Crabtree, "Unconventional Hydrogen Bonds: Intermolecular B-H···H-N Interactions", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 12875–12876.
- [139] R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold i T. F. Koetzle, "A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element–Hydride Bonds as Proton Acceptor", Acc. Chem. Res. 1996, 29, 348–354.
- [140] P. L. A. Popelier, "Characterization of a Dihydrogen Bond on the Basis of the Electron Density", J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1873.
- [141] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson i R. H. Crabtree, "Study of the N-H···H-B Dihydrogen Bond Including the Crystal Structure of BH₃NH₃ by Neutron Diffraction", J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6337–6343.
- [142] S. J. Grabowski, "Study of correlations for dihydrogen bonds by quantum-chemical calculations", Chem. Phys. Lett. 1999, 312, 542–547.
- [143] R. Custelcean i J. E. Jackson, "Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics", Chem. Rev. 2001, 101, 1963–1980.
- [144] N. V. Belkova, E. S. Shubina i L. M. Epstein, "Diverse World of Unconventional Hydrogen Bonds", Acc. Chem. Res. 2005, 38, 624–631.
- [145] M. Solimannejad i S. Scheiner, "Theoretical Investigation of the Weakly Dihydrogen Bonded Complexes FArCCH····HBeX (X = H, F, Cl, Br)", J. Phys. Chem. A 2005, 109, 6137–6139.
- [146] M. Solimannejad i S. Scheiner, "Theoretical Investigation of the Dihydrogen Bond Linking MH₂ with HCCRgF (M = Zn, Cd; Rg = Ar, Kr)", J. Phys. Chem. A 2005, 109, 11933–11935.
- [147] S. J. Grabowski, "Dihydrogen bond and X–H...σ interaction as sub-classes of hydrogen bond", J. Phys. Org. Chem. 2013, 26, 452–459.
- [148] S. J. Grabowski, T. L. Robinson i J. Leszczynski, "Strong dihydrogen bonds ab initio and atoms in molecules study", *Chem. Phys. Lett.* 2004, 386, 44–48.
- [149] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski i J. Leszczynski, "How Short Can the H···H Intermolecular Contact Be? New Findings that Reveal the Covalent Nature of Extremely Strong Interactions", J. Phys. Chem. A 2005, 109, 4331–4341.
- [150] M. Brookhart i M. L. H. Green, "Carbon-hydrogen-transition metal bonds", J. Organomet. Chem. 1983, 250, 395–408.
- [151] M. Brookhart, M. L. H. Green i L.-L. Wong, "Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds", Prog. Inorg. Chem. 1988, 36, 1–124.
- [152] M. Brookhart, M. L. H. Green i G. Parkin, "Agostic interactions in transition metal compounds", Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2007, 104, 6908–6914.

- [153] E. Clot i O. Eisenstein, "Agostic Interactions from a Computational Perspective: One Name, Many Interpretations", *Struct. Bonding* 2004, 113, 1–36.
- [154] W. Scherer i G. S. McGrady, "Agostic Interactions in d⁰ Metal Alkyl Complexes", Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 43, 1782–1806.
- [155] M. Lein, "Characterization of agostic interactions in theory and computation", *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 625–634.
- [156] U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft i B. Wörle, "Hydrido-Silyl-Komplexe, IV [1] Strukturelle Änderungen in Hydrido-Silyl-Komplexen infolge Si-H-Wechselwirkung; Strukturvergleich von (π-CH₃C₅H₄)(CO)₂Mn(H)SiCl₃ und trans-(π-CH₃C₅H₄)-(CO)₂Mn(SiCl₃)₂", Z. Naturforsch **1983**, 38b, 1488–1492.
- [157] U. Schubert, " η^2 Coordination of Si-H σ Bonds to Transition Metals", Adv. Organomet. Chem. 1990, 30, 151–187.
- [158] R. H. Crabtree, "Transition Metal Complexation of σ Bonds", Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 789–805.
- [159] S. Choi, J. Feng i Z. Lin, "Understanding the Readiness of Silane Dissociation in Transition Metal η^2 -Silane Complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2 M[\eta^2 H(\text{SiH}_{3-n}\text{Cl}_n)]$ (M = Mn, Tc, and Re; n = 1-3)", Organometallics **2000**, 19, 2051–2054.
- [160] G. J. Kubas, Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure, Theory and Reactivity, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2001.
- [161] Z. Lin, "Structural and bonding characteristics in transition metal-silane complexes", Chem. Soc. Rev. 2002, 31, 239–245.
- [162] R. F. W. Bader i C. F. Matta, "Where To Draw the Line in Defining a Molecular Structure", Organometallics 2004, 23, 6253–6263.
- [163] G. I. Nikonov, "Recent Advances in Nonclassical Interligand Si...H Interactions", Adv. Organomet. Chem. 2005, 53, 217–309.
- [164] W. Scherer, G. Eickerling, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, P. Sirsch i N. P. Chatterton, "Elucidation of the bonding in $Mn(\eta^2-SiH)$ complexes by charge density analysis and T_1 NMR measurements: asymmetric oxidative addition and anomeric effects at silicon", *Chem. Commun.* **2006**, 2986–2988.
- [165] G. S. McGrady, P. Sirsch, N. P. Chatterton, A. Ostermann, C. Gatti, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling i W. Scherer, "Nature of the Bonding in Metal-Silane σ-Complexes", *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1588–1598.
- [166] P. Lipkowski, S. J. Grabowski i J. Leszczynski, "Properties of the Halogen-Hydride Interaction: An ab Initio and Atoms in Molecules Analysis", J. Phys. Chem. A 2006, 110, 10296–10302.
- [167] J. Lu, Y. Lu i W. Zhu, "Novel halogen bonding interactions between MH₂ (M = Mg, Be) and HX (X = Cl, Br, I) molecules", J. Mol. Struct.: (THEOCHEM) 2010, 952, 84–89.
- [168] Q. Li, X. Dong, B. Jing, W. Li, J. Cheng, B. Gong i Z. Yu, "A New Unconventional Halogen Bond C-X···H-M Between HCCX (X = Cl and Br) and HMH (M = Be and Mg): An Ab Initio Study", J. Comput. Chem. 2010, 31, 1662–1669.

- [169] Q. Li, H. Yuan, B. Jing, Z. Liu, W. Li, J. Cheng i B. Gong, "Theoretical study of halogen bonding between $F_nH_{3-n}CBr$ (n = 0, 1, 2, 3) and HMgH", J. Mol. Struct.: THEOCHEM **2010**, 942, 145–148.
- [170] Q. Li, H. Yuan, B. Jing, Z. Liu, L. W., J. Cheng, B. Gong i J. Sun, "Theoretical study of halogen–hydride halogen bonds in $F_3CL\cdots HM$ (L = Cl, Br; M = Li, BeH, MgH) complexes", *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 611–617.
- [171] X. An, B. Jing i Q. Li, "Novel Halogen-Bonded Complexes $H_3NBH_3\cdots XY$ (XY = ClF, ClCl, BrF, BrCl, and BrBr): Partially Covalent Character", J. Phys. Chem. A **2010**, 114, 6438–6443.
- [172] S. Wang, "Properties of halogen bonds in FArCCX···HMY (X = Cl and Br; M = Be and Mg; Y = H, F, and CH₃) complexes: An ab initio and topological analysis", J. Mol. Struct.: THEOCHEM **2010**, 952, 115–119.
- [173] A. Mohajeri, M. Alipour i M. Mousaee, "Halogen-Hydride Interaction between Z-X (Z = CN, NC; X = F, Cl, Br) and H-Mg-Y (Y = H, F, Cl, Br, CH₃)", J. Phys. Chem. A 2011, 115, 4457–4466.
- [174] S. J. Grabowski, "Halogen Bond and Its Counterparts: Bent's Rule Explains the Formation of Nonbonding Interactions", J. Phys. Chem. A 2011, 115, 12340– 12347.
- [175] X. Bai, Q. Li, R. Li, J. Cheng i W. Li, "Is a MH (M = Be and Mg) Radical a Better Electron Donor in Halogen-Hydride Interaction?: A Theoretical Comparison with HMH", Int. J. Quant. Chem. 2013, 113, 1293–1298.
- [176] M. D. Esrafili i M. Solimannejad, "Revealing substitution effects on the strength and nature of halogen-hydride interactions: a theoretical study", J. Mol. Model. 2013, 19, 3767–3777.
- [177] J. J. Schneider, "Si-H and C-H Activation by Transition Metal Complexes: A Step Towards Isolable Alkane Complexes?", Angew. Chem. Int. ED. Engl. 1996, 35, 1068–1075.
- [178] E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed i P. von Ragué Schleyer, "Methyllithium and Its Oligomers. Structural and Energetic Relationships", Organometallics 1988, 7, 1597–1607.
- [179] D. Brags, F. Grepioni, K. Biradha i G. R. Desiraju, "Agostic interactions in organometallic compounds. A Cambridge Structural Database study", J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1996, 3925–3930.
- [180] M. A. Beswick i D. S. Wright, "Synthetic applications of p block metal dimethylamido reagents", Coord. Chem. Rev. 1998, 176, 373–406.
- [181] I. Demachy i F. Volatron, "π-Bond vs. Agostic Interaction in Three-Coordinated Alkoxy and Thiolate Derivatives of Aluminium, Boron and Cationic Carbon – An ab initio Study of H₂X–YR Systems (X = Al, B, C⁺; Y = O, S; R = H, CH₃)", *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1015–1023.
- [182] D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay, R. L. Martin i R. Poli, "DFT Study of Tris(bis(trimethylsilyl)methyl)lanthanum and -samarium", *Organometallics* 2002, 21, 5000–5006.

- [183] U. Christmann, D. A. Pantazis, J. Benet-Buchholz, J. E. McGrady, F. Maseras i R. Vilar, "Synthesis and Computational Studies of Palladium(I) Dimers Pd₂X₂(P^tBu₂Ph)₂ (X = Br, I): Phenyl versus Halide Bridging Modes", Organometallics 2006, 25, 5990–5995.
- [184] S. Scheins, M. Messerschmidt, M. Gembicky, M. Pitak, A. Volkov, P. Coppens, B. G. Harvey, G. C. Turpin, A. M. Arif i R. D. Ernst, "Charge Density Analysis of the (C-C)→Ti Agostic Interactions in a Titanacyclobutane Complex", J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6154–6160.
- [185] A. D. McNaught i A. Wilkinson, IUPAC Compedium of Chemical Terminology (The Gold Book), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [186] P. L. A. Popelier i G. Logothetis, "Characterization of an agostic bond on the basis of the electron density", J. Organomet. Chem. 1998, 555, 101–111.
- [187] W. Scherer, W. Hieringer, M. Spiegler, P. Sirsch, G. S. McGrady, A. J. Downs, A. Haaland i B. Pedersen, "Characterisation of agostic interactions by a topological analysis of experimental and theoretical charge densities in [EtTiCl₃(dmpe)] [dmpe = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane]", *Chem. Commun.* **1998**, 2471–2472.
- [188] V. Tognetti, L. Joubert, P. Cortona i C. Adamo, "Toward a Combined DFT/QTAIM Description of Agostic Bonds: The Critical Case of a Nb(III) Complex", J. Phys. Chem. A 2009, 113, 12322–12327.
- [189] V. Tognetti i L. Joubert, "On the Influence of Density Functional Approximations on Some Local Bader's Atoms-in-Molecules Properties", J. Phys. Chem. A 2011, 115, 5505–5515.
- [190] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [191] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [192] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648–5652.
- [193] C. Lee, W. Yang i R. G. Parr, "Development of the Colic-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785–789.
- [194] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*, ed. by P. Ziesche i H. Eschrig. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [195] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh i C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671–6687.
- [196] J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [197] J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, "Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]", Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 1396.

- [198] C. Adamo i V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model", J. Chem. Phys. **1999**, 110, 6158–6170.
- [199] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov i G. E. Scuseria, "Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids", *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [200] Y. Zhao i D. G. Truhlar, "A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions", J. Chem. Phys. 2006, 125, 194101.
- [201] Y. Zhao i D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals", *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215–241.
- [202] A. H. J. Robertson, G. P. McQuillan i D. C. McKean, "Carbon-Hydrogen Bond Properties and Alkyl Group Geometries in Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)methyltitanium(iv) and Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)-ethyltitanium(iv) [TiR(η^5 -C₅H₅)Cl₂] (R = Me or Et)", J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1995**, 3941–3953.
- [203] M. Bühl i H. Kabrede, "Geometries of Transition-Metal Complexes from Density-Functional Theory", J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 1282–1290.
- [204] V. Tognetti, L. Joubert, R. Raucoules, T. De Bruin i C. Adamo, "Characterizing Agosticity Using the Quantum Theory of Atoms in Molecules: Bond Critical Points and Their Local Properties", J. Phys. Chem. A 2012, 116, 5472–5479.
- [205] D. F. Dong, J. K. Hoyano i W. A. G. Graham, "Synthesis and properties of silicon, germanium, and tin derivatives of cyclopentadienyltricarbonylrhenium", *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 1455–1462.
- [206] F. Carré, E. Colomer, R. J. P. Corriu i A. Vioux, "Stereochemistry of the Insertion of Manganese into Si-H and Ge-H Bonds. Complexes Containing a Two-Electron, Three-Center Mn···H···Si (or Ge) Interaction", Organometallics 1984, 3, 1272– 1278.
- [207] M. Zyder, J. Kochel A. Handzlik i T. Szymańska-Buzar, "Photochemical Reaction of Mo(CO)₆ with Et₂GeH₂: NMR and DFT Studies of Reaction Products; Crystal Structure of a Novel Complex [{Mo(μ-η²-H-GeEt₂)(CO)₄}₂]", Organometallics **2009**, 28, 5857–5865.
- [208] J. Handzlik, A. Kochel i T. Szymańska-Buzar, "H–Ge bond activation by tungsten carbonyls: An experimental and theoretical study", *Polyhedron* 2012, 31, 622– 631.
- [209] J. Handzlik i T. Szymańska-Buzar, "The formation of a σ -bond complex vs. an oxidation addition product in reaction of $[M(CO)_4(\eta^4-nbd)]$ (M = W, Mo) and H–EEt₃ (E = Si, Ge, Sn): DFT optimized structures and predicted chemical shifts of hydride ligands", J. Organomet. Chem. **2014**, 769, 136–143.
- [210] R. H. Crabtree i D. G. Hamilton, "H-H, C-H, and Related Sigma-Bonded Groups as Ligands", Adv. Organomet. Chem. 1988, 28, 299–338.

- [211] D. L. Lichtenberger i A. Rai-Chaudhuri, "Electronic Structure Factors of Si-H Bond Activation by Transition Metals. The Valence Photoelectron Spectrum of $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2HSiC1_3$ ", J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 3583–3591.
- [212] D. L. Lichtenberger i A. Rai-Chaudhuri, "Electronic Structure Control of Si-H Bond Activation by Transition Metals. 2. Valence Photoelectron Spectra of $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2HSiPh_3$, $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2HSiHPh_2$,and $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2HSiFPh_2$ (Ph = C₆H₅)", J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 2492–2497.
- [213] G. I. Nikonov, "The Puzzle of Cp(CO)₂Mn(HSiCl₃): Classical or Nonclassical?", Organometallics 2003, 22, 1597–1598.
- [214] W. Scherer, P. Meixner, J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf, A. Obenhuber, A. Brück, D. J. Wolstenholme, K. Ruhland, D. Leusser i D. Stalke, "A Unifying Bonding Concept for Metal Hydrosilane Complexes", *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6092–6096.
- [215] G. I. Nikonov, "New types of non-classical interligand interactions involving silicon based ligands", J. Organomet. Chem. 2001, 635, 24–36.
- [216] H. A. Bent, "Distribution of Atomic s Character in Molecules and Its Chemical Implications", J. Chem. Educ. 1960, 37, 616–624.
- [217] H. A. Bent, "An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-Row Elements", *Chem. Rev.* 1961, 61, 275–311.
- [218] M. A. Blanco, A. M. Pendás i E. Francisco, "Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules", J. Chem. Theory Comput. 2005, 1, 1096–1109.
- [219] A. M. Pendás, M. A. Blanco i E. Francisco, "The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture", J. Chem. Phys. 2006, 125, 184112.
- [220] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen i W. Yang, "Revealing Noncovalent Interactions", J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6498–6506.
- [221] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J. P. Piquemal, D. N. Beratan i W. Yang, "NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions", J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 625–632.
- [222] J. Contreras-García i W. Yang, "Analysis of Hydrogen-Bond Interaction Potentials from the Electron Density: Integration of Noncovalent Interaction Regions", J. Phys. Chem. 2011, 115, 12983–12990.
- [223] J. R. Lane, J. Contreras-García, J. P. Piquemal, B. J. Miller i H. G. Kjaergaard, "Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding?", J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 3263–3266.
- [224] P. Metrangolo i G. Resnati, red., Halogen Bonding: Fundamentals and Applications; Structure and Bonding, t. 126. Springer, Berlin, 2008.

- [225] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor i F. H. Allen, "The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen", J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3108–3116.
- [226] J. Zou, Y. Jiang, M. Guo, G. Hu, B. Zhang, H. Liu i Q. Yu, "Ab Initio Study of the Complexes of Halogen-Containing Molecules RX (X = Cl, Br, and I) and NH₃: Towards Understanding the Nature of Halogen Bonding and the Electron-Accepting Propensities of Covalently Bonded Halogen Atoms", *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 740–751.
- [227] K. E. Riley i P. Hobza, "Investigations into the Nature of Halogen Bonding Including Symmetry Adapted Perturbation Theory Analyses", J. Chem. Theory Comput. 2008, 4, 232–242.
- [228] P. Politzer, J. S. Murray i T. Clark, "Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 7748–7757.
- [229] M. Palusiak, "On the nature of halogen bond The Kohn-Sham molecular orbital approach", J. Mol. Struct.: THEOCHEM **2010**, 945, 89–92.
- [230] B. Jeziorski, R. Moszynski i K. Szalewicz, "Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes", *Chem. Rev.* 1994, 94, 1887–1930.
- [231] R. Moszynski, T. G. A. Heijmen i B. Jeziorski, "Symmetry-adapted perturbation theory for the calculation of Hartree–Fock interaction energies", *Mol. Phys.* 1996, 88, 741–758.
- [232] SCM. ADF2008.01. Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, available at http://www.scm.com.
- [233] E. D. Glendening i A. Streitwieser, "Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor-acceptor interactions", J. Chem. Phys. 1994, 100, 2900–2909.
- [234] G. K. Schenter i E. D. Glendening, "Natural Energy Decomposition Analysis: The Linear Response Electrical Self Energy", J. Phys. Chem. 1996, 100, 17152–17156.
- [235] E. D. Glendening, "Natural Energy Decomposition Analysis: Explicit Evaluation of Electrostatic and Polarization Effects with Application to Aqueous Clusters of Alkali Metal Cations and Neutrals", J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 2473–2482.
- [236] P. Hobza, V. Špirko, H. L. Selzle i E. W. Schlag, "Anti-Hydrogen Bond in the Benzene Dimer and Other Carbon Proton Donor Complexes", J. Phys. Chem. A 1998, 102, 2501–2504.
- [237] P. Hobza, V. Špirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth i B. Brutschy, "Anti-hydrogen bond between chloroform and fluorobenzene", *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 180–186.
- [238] P. Hobza i Z. Havlas, "The fluoroform · · · ethylene oxide complex exhibits a C-H · · · O anti-hydrogen bond", Chem. Phys. Lett. 1999, 303, 447–452.

- [239] Y. Gu, T. Kar i S. Scheiner, "Fundamental Properties of the CH···O Interaction: Is It a True Hydrogen Bond?", J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9411–9422.
- [240] P. Hobza i Z. Havlas, "Improper, blue-shifting hydrogen bond", Theor. Chem. Acc. 2002, 108, 325–334.
- [241] M. Jabłoński i A. J. Sadlej, "Blue-Shifting Intramolecular C-H···O Interactions", J. Phys. Chem. A 2007, 111, 3423–3431.
- [242] M. Jabłoński, "Blue-shifting intramolecular C−H···O(S) contacts in sterically strained systems", J. Mol. Struct.: THEOCHEM 2007, 820, 118–127.
- [243] M. Jabłoński i A. J. Sadlej, "Infrared and Raman Intensities in Proper and Improper Hydrogen-Bonded Systems", *Polish J. Chem.* 2007, 81, 767–782.
- [244] K. Hermansson, "Electric-field effects on the OH vibrational frequency and infrared absorption intensity for water", J. Chem. Phys. 1993, 99, 861–868.
- [245] K. Hermansson, "Blue-Shifting Hydrogen Bonds", J. Phys. Chem. 2002, 106, 4695–4702.
- [246] S. Aldridge i A. J. Downs, "Hydrides of the Main-Group Metals: New Variations on an Old Theme", *Chem. Rev.* 2001, 101, 3305–3365.
- [247] M. Jabłoński i A. J. Sadlej, "Influence of the external pressure on improper character of intramolecular C–H···O interactions", Chem. Phys. Lett. 2008, 463, 322–326.
- [248] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti i V. Bertolasi, "Evidence for Resonance-Assisted Hydrogen Bonding from Crystal-Structure Correlations on the Enol Form of the β-Diketone Fragment", J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 10123–1028.
- [249] G. Gilli i P. Gilli, "Towards an unified hydrogen-bond theory", J. Mol. Struct. 2000, 552, 1–15.
- [250] M. Jabłoński i M. Palusiak, "Divalent carbon atom as the proton acceptor in hydrogen bonding", Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 5711–5719.
- [251] M. Jabłoński i M. Solà, "Influence of Confinement on Hydrogen Bond Energy. The Case of the FH··· NCH Dimer", J. Phys. Chem. A 2014, 114, 10253–10260.
- [252] M. Palusiak i S. J. Grabowski, "Do intramolecular halogen bonds exist? Ab initio calculations and crystal structures' evidences", *Struct. Chem.* 2007, 18, 859–865.
- [253] A. Vila i R. A. Mosquera, "On the perfluorination of alkyl ethers. An electron density study under the AIM approach", J. Mol. Struct.: (Theochem) 2001, 546, 63–72.
- [254] C. F. Matta, N. Castillo i R. J. Boyd, "Characterization of a Closed-Shell Fluorine-Fluorine Bonding Interaction in Aromatic Compounds on the Basis of the Electron Density", J. Phys. Chem. A 2005, 109, 3669–3681.
- [255] J. Cioslowski i S. T. Mixon, "Topological Properties of Electron Density in Search of Steric Interactions in Molecules: Electronic Structure Calculations on Ortho-Substituted Biphenyls", J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 4382–4387.

- [256] J. Cioslowski i S. T. Mixon, "Universality among topological properties of electron density associated with the hydrogen-hydrogen nonbonding interactions", Can. J. Chem. 1992, 70, 443–449.
- [257] J. Cioslowski, L. Edgington i B. B. Stefanov, "Steric Overcrowding in Perhalogenated Cyclohexanes, Dodecahedranes, and [60]Fulleranes", J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10381–10384.
- [258] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. Tang i R. F. W. Bader, "Hydrogen-Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals", *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 1940–1951.
- [259] J. Poater, M. Solà i F. M. Bickelhaupt, "Hydrogen-Hydrogen Bonding in Planar Biphenyl, Predicted by Atoms-In-Molecules Theory, Does Not Exist", Chem. Eur. J. 2006, 12, 2889–2895.
- [260] J. Poater, M. Solà i F. M. Bickelhaupt, "A Model of the Chemical Bond Must Be Rooted in Quantum Mechanics, Provide Insight, and Possess Predictive Power", *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 2902–2905.
- [261] M. Jabłoński i M. Palusiak, "The halogen ··· oxygen interaction in 3-halogenopropenal revisited – The dimer model vs. QTAIM indications", Chem. Phys. 2013, 415, 207–213.
- [262] E. Cerpa, A. Krapp, R. Flores-Moreno, K. J. Donald i G. Merino, "Influence of Endohedral Confinement on the Electronic Interaction between He atoms: A He₂@C₂₀H₂₀ Case Study", *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1985–1990.

Minostaw Jateonoh,