

AGNIESZKA KOWALSKA
AGNIESZKA STOBIECKA

**Instytut Podstaw Chemii Żywności,
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
Politechnika Łódzka**

ZASTOSOWANIE PRZYBLIŻENIA HYBRYDOWEGO B3LYP W BADANIU ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH POMIĘDZY HARMANEM A AKRYLOAMIDEM

Opiniodawca: **Prof. dr hab. Stanisław Wysocki**

W niniejszej pracy zastosowano przybliżenie hybrydowe B3LYP w badaniu oddziaływań międzymolekularnych, których wynikiem jest powstanie wiązania wodorowego w układzie 1:1 harman/akryloamid. Obliczono optymalizację geometrii oraz częstotliwości drgań czterech możliwych konfiguracji układu 1:1 harman/akryloamid z wykorzystaniem metody B3LYP/6-31G(d,p). Następnie, dla rozważanych układów obliczono energię stabilizacji z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy (BSSE) oraz poprawki na energię drgań w temperaturze zera bezwzględnego (ZPVE). Ponadto wyznaczono również entalpię i energię swobodną asocjacji badanych układów. Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń wskazano najbardziej stabilną konfigurację kompleksu harman/akryloamid.

1. Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu tematyka dotycząca oddziaływań międzycząsteczkowych, których wynikiem jest powstawanie wiązań wodorowych cieszy się rosnącym zainteresowaniem. Istnieje wiele prac, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, na temat oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy związkami posiadającymi grupy funkcyjne mogące pełnić rolę donora lub/i

akceptora wiązań wodorowych. Do klasy związków zawierających w cząsteczce grupy mogące pełnić rolę zarówno donora, jak i akceptora wiązań wodorowych należą β -karboliny, które mogą oddziaływać z szeregiem innych związków. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na występowanie oddziaływań pomiędzy harmanem, jednym z przedstawicieli β -karbolin, a akryloamidem, czego konsekwencją jest tworzenie się kompleksu w stanie podstawowym. Natura oddziaływań pomiędzy harmanem a akryloamidem nie jest jeszcze dokładnie poznana. Ze względu na dwufunkcyjny charakter pierścienia β -karbolin można przypuszczać, że oddziaływanie pomiędzy harmanem a akryloamidem polega na tworzeniu wiązania wodorowego. Obecność wiązania wodorowego pociąga za sobą znaczne zmiany właściwości elektronowych, jak również parametrów strukturalnych oddziaływujących molekuł. Nowoczesnymi metodami badawczymi mającymi na celu uzyskanie informacji o strukturze elektronowej molekuł są metody obliczeniowe chemii kwantowej. Stąd też wykonanie obliczeń kwantowo-mechanicznych mających na celu określenie energii stabilizacji oraz parametrów geometrycznych układu harman/akryloamid jest uzasadnione.

Mechanizm tworzenia i natura wiązania wodorowego były przedmiotem zainteresowań chemii kwantowej jeszcze zanim pojawiły się możliwości wykonywania obliczeń struktury elektronowej. Wynikiem jakościowych i ilościowych rozważań były różne uproszczone teorie wiązania wodorowego, np. elektrostatyczny model wiązania wodorowego Paulinga, model Coulsona czy Danielsona [1,2]. Ustalenie obecności wiązań wodorowych, jak również ilościowe określenie energii oddziaływania międzycząsteczkowego należy do największych wyzwań mechaniki kwantowej. Najczęściej stosowanym modelem teoretycznym w badaniach różnych aspektów wiązania wodorowego jest przybliżenie supermolekularne. W przybliżeniu supermolekularnym całkowita energia oddziaływania w schemacie pola samouzgodnionego stosowanego do supermolekuły i jej komponentów jest definiowana jako różnica energii elektronowej supermolekuły i sumy energii elektronowych poszczególnych jej podukładów. Dokładność metody pola samouzgodnionego w wyznaczeniu energii oddziaływania jest determinowana przede wszystkim przez wybór metody obliczeniowej oraz stosowanej bazy funkcyjnej. Zarówno energia wiązania wodorowego, jak i szczegóły geometrii układu z wiązaniem wodorowym zależą istotnie od doboru metody i bazy funkcyjnej.

W opublikowanych do tej pory pracach teoretycznych dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych zastosowano szereg modeli teoretycznych mających na celu określenie energii wiązań wodorowych dla różnych układów [3-8]. Doświadczenia wskazują, że wykonywanie obliczeń dla oddziaływujących układów wymaga zastosowania baz rozszerzonych z funkcjami polaryzacyjnymi. Ponadto, w celu uzyskania zadowalającej dokładności w opisie wiązań wodorowych, konieczne jest zastosowanie zaawansowanych metod uwzględniających

efekty korelacyjne (np. metody MP2) oraz stosowanie rozbudowanych baz funkcyjnych. Dotyczy to szczególnie słabych oddziaływań, w których intermolekularny efekt korelacyjny, odpowiadający energii dyspersyjnej jest istotny [9]. Jednakże wybór metody obliczeniowej jest ograniczony z jednej strony rozmiarami modelowanego układu, z drugiej strony dysponowaną mocą obliczeniową komputera. W ostatnich latach ogromną popularność zdobyła metoda B3LYP, która przy stosunkowo niskich kosztach obliczeń daje zadowalające rezultaty w opisie właściwości strukturalnych oraz elektronowych asocjatów molekularnych [10-15]. Wyniki ostatnio opublikowanych badań teoretycznych dowodzą, że metoda B3LYP nadaje się do opisu większości typowych układów z wiązaniem wodorowym, stanowiąc w wielu przypadkach alternatywę do kosztownej metody MP2. Metoda B3LYP nie nadaje się jednak do opisu słabych oddziaływań, np. oddziaływań van der Waalsa czy słabych wiązań wodorowych [16-17].

Istnieje niewiele prac teoretycznych dotyczących badania oddziaływań pomiędzy β -karbolinami a cząsteczkami związków posiadających grupy mogące pełnić rolę donora lub/i akceptora wiązań wodorowych. Jedną z tych prac jest publikacja Chou i współpracowników, w której zastosowano metodę HF/6-31G(d,p) w celu ustalenia parametrów geometrycznych oraz oszacowania energii stabilizacji układu β -karbolina/kwas octowy [18].

W niniejszej pracy zastosowano metodę B3LYP/6-31G(d,p) w teoretycznym badaniu oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy harmanem a akryloamidem. Celem pracy jest określenie parametrów geometrycznych, oszacowanie energii stabilizacji układu harman/akryloamid, jak również zbadanie natury oddziaływań prowadzących do powstania kompleksu pomiędzy badaną β -karboliną a akryloamidem.

2. Metody obliczeń

Ze względu na znaczne rozmiary badanego układu zastosowanie zaawansowanych metod obliczeniowych uwzględniających korelację elektronową, np. metody MP2 jest praktycznie niemożliwe. Dlatego też obliczenia optymalizacji geometrii oraz częstości drgań cząsteczki harmanu, akryloamidu, oraz kilku możliwych konfiguracji układu 1:1 harman/akryloamid wykonano metodą B3LYP/6-31G(d,p).

Wartość energii oddziaływania kompleksów (ΔE_{uncorr}) wyznaczono z różnicy obliczonej energii elektronowej kompleksu i sumy energii elektronowych poszczególnych komponentów tego kompleksu.

Energię stabilizacji (ΔE_{bind}) obliczono, korygując uzyskaną energię oddziaływania (ΔE_{uncorr}) o wartość poprawki na błąd superpozycji bazy (BSSE) oraz o wartość poprawki na energie drgań zerowych ($\Delta ZPVE$). Wartość poprawki na błąd superpozycji bazy obliczono, stosując metodę przeciwwagi

Boysa-Bernardiego [19]. Wartość poprawki na energie drgań zerowych ($\Delta ZPVE$) obliczono z różnicy energii drgań w temperaturze zera bezwzględne kompleksu i sumy energii drgań zerowych poszczególnych składników kompleksu.

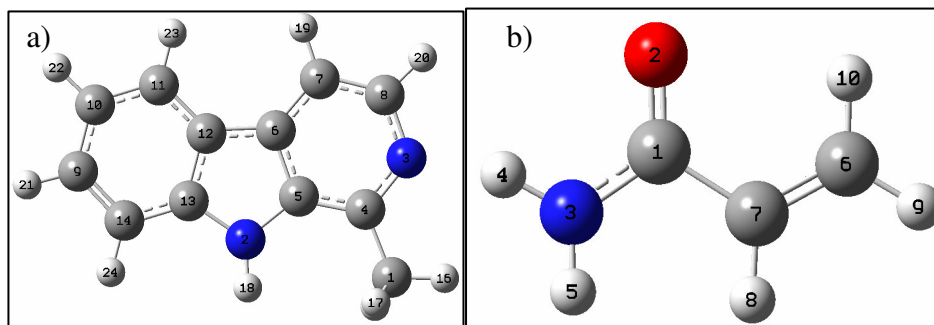
Wartości entalpii i energii swobodnej asocjacji kompleksów wyznaczono z różnicy obliczonych wartości entalpii (energii swobodnej) kompleksu i sumy entalpii (energii swobodnej) poszczególnych składników kompleksu z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy (BSSE). W obliczeniach przyjęto założenie harmoniczności drgań, nie stosując skalowania ich wartości.

Wszystkie obliczenia wykonano z wykorzystaniem programu Gaussian 03.

3. Wyniki i dyskusja

Podstawowym problemem przybliżenia supermolekularnego jest fakt, że wartość energii oddziaływania międzycząsteczkowego jest bardzo mała w porównaniu z wartościami energii elektronowych supermolekuły oraz jej komponentów [20]. W konsekwencji żadne obliczenia energii elektronowej nie będą wiarygodne, dopóki nie osiągnie się dostatecznie dużej dokładności energii składowych. Oczywistym jest, że struktura elektronowa kompleksu będzie zależała od struktury elektronowej poszczególnych komponentów supermolekuły. Dlatego też zoptymalizowano geometrię cząsteczki harmanu oraz akryloamidu z wykorzystaniem metody B3LYP/6-31G(d,p). Uzyskane w wyniku optymalizacji geometrii struktury cząsteczek przedstawiono na rys. 1. Wyniki obliczeń potwierdzają opublikowane wcześniej doniesienia [21], iż najbardziej stabilną konfiguracją cząsteczki akryloamidu jest izomer trans (trans ze względu na orientację grupy aminowej i metylenowej $=CH_2$ w stosunku do wiązania C1-C7).

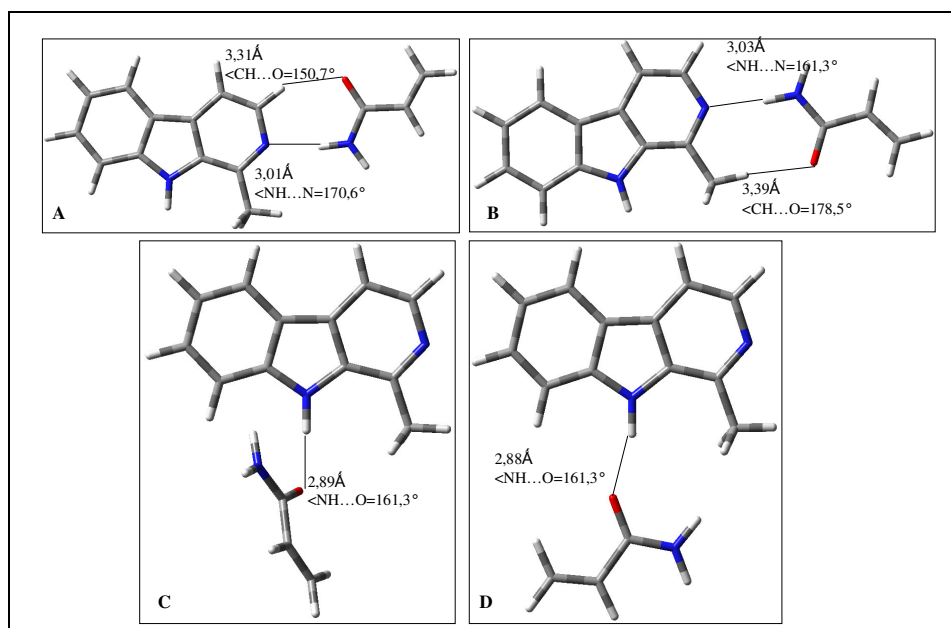
Grupa amidowa trans-akryloamidu może pełnić rolę zarówno donora, jak i akceptora wiązań wodorowych. Stąd też istnieje możliwość występowania oddziaływań międzycząsteczkowych akryloamidu z azotem pierścienia pirydynowego, jak również z grupą pirolową NH harmanu.



Rys. 1. Geometria cząsteczki a) harmanu i b) akryloamidu uzyskana w wyniku minimalizacji energii metodą B3LYP/6-31G(d,p)

W teoretycznych badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych ustalono kryteria, na podstawie których dane oddziaływanie międzycząsteczkowe można zaklasyfikować jako polegające na tworzeniu wiązania wodorowego. Wśród nich należy wymienić kryterium energetyczne, geometryczne oraz spektroskopowe. Jednakże podstawowym zadaniem w teoretycznych badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych jest ustalenie parametrów geometrycznych, jak również energii stabilizacji oddziaływującego układu [1, 20-23].

Zoptymalizowane metodą B3LYP/6-31G(d,p) parametry geometryczne związane z oddziaływaniem międzycząsteczkowym w układzie harman/akryloamid przedstawiono na rys. 2. W tabeli 1 zebrano obliczone energie elektronowe rozpatrywanych kompleksów oraz energie elektronowe podukładów. Analiza obliczonych częstości drgań kompleksów wykazała, że kompleksy A, B i D odpowiadają lokalnym minimumm energetycznym, podczas gdy dla kompleksu C uzyskano jedną ujemną wartość częstotliwości, co wskazuje na to, że struktura ta stanowi stan przejściowy.



Rys. 2. Parametry geometryczne układu 1:1 harman/akryloamid uzyskane w wyniku optymalizacji geometrii metodą B3LYP/6-31G(d,p)

W tabeli 2 przedstawiono obliczone wartości energii stabilizacji rozpatrywanych kompleksów. Można zauważyć, iż pomimo że kompleks C nie stanowi minimum energetycznego, uzyskano dla niego względnie wysoką wartość energii stabilizacji.

Na podstawie obliczonych wartości energii stabilizacji można stwierdzić, że preferowanym miejscem oddziaływania międzycząsteczkowego pomiędzy harmanem a akryloamidem jest grupa pirolowa harmanu i atom tlenu akryloamidu. Najbardziej stabilnym spośród rozpatrywanych konfiguracji układu harman/akryloamid jest kompleks D.

Jednakże różnice energii stabilizacji badanych układów są nieznaczne, np. różnica energii pomiędzy kompleksem A i D wynosi około 0,7 kcal/mol, a kompleks D jest tylko o około 0,3 kcal/mol bardziej stabilny w porównaniu z kompleksem B i C.

Analiza parametrów geometrycznych kompleksu D wskazuje na obecność silnego wiązania wodorowego pomiędzy grupą pirolową harmanu a atomem tlenu akryloamidu. Obliczona odległość pomiędzy atomem azotu grupy pirolowej N-H a atomem tlenu akryloamidu wynosi 2,88 Å. W przypadku kompleksów A i B oddziaływanie międzycząsteczkowe występuje pomiędzy atomem azotu pierścienia pirydynowego a jednym z atomów wodoru grupy amidowej akryloamidu. Ponadto w kompleksach A i B można zauważyć obecność dodatkowego oddziaływania występującego pomiędzy atomem tlenu akryloamidu oraz (w przypadku kompleksu A) pomiędzy atomem wodoru należącego do pierścienia pirydynowego harmanu lub (w przypadku kompleksu B) pomiędzy atomem wodoru grupy metylowej harmanu. Ponadto większa odległość pomiędzy atomem azotu pierścienia pirydynowego a atomem azotu akryloamidu, wynosząca 3,01 Å w przypadku kompleksu A oraz 3,03 Å w przypadku kompleksu B, sugeruje, że siła oddziaływania pomiędzy azotem pierścienia pirydynowego a grupą amidową akryloamidu jest mniejsza w porównaniu z siłą oddziaływania pomiędzy pirolową grupą harmanu a atomem tlenu akryloamidu.

Tabela 1

Wartości całkowitej energii elektronowej (z korektą (E_{corr} [a.u]) lub bez korekty (E_{uncorr} [a.u]) na błąd superpozycji bazy) kompleksów 1:1 harman/akryloamid obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p)

	E_{uncorr} [a.u]	BSSE [a.u]	E_{corr} [a.u]
harman	-572,844675624	-	-
akryloamid	-247,303117609	-	-
A	-820,162361919	0,004412215480	-820,157949703132
B	-820,163085339	0,004506439137	-820,158578902056
C	-820,162724426	0,004076190793	-820,158648235105
D	-820,164097094	0,005039302062	-820,159057791210

Tabela 2

Wartości energii oddziaływania (z poprawką (ΔE_{corr}) lub bez poprawki (ΔE_{uncorr}) na błąd superpozycji bazy) [kcal/mol], energii stabilizacji E_{bind} [kcal/mol] dla kompleksów 1:1 harman/akryloamid obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p)

	ΔE_{uncorr} [kcal/mol]	BSSE [kcal/mol]	ΔE_{corr} [kcal/mol]	ZPVE [a.u.]	$\Delta ZPVE$ [kcal/mol]	ΔE_{bind} [kcal/mol]
harman	-	-	-	0,192501	-	-
akryloamid	-	-	-	0,078864	-	-
A	-9,14199	2,768707	-6,37328	0,273319	1,226154	-5,14713
B	-9,59594	2,827833	-6,76811	0,273478	1,325928	-5,44218
C	-9,36947	2,557848	-6,81162	0,273260	1,189131	-5,62249
D	-10,2308	3,16221	-7,06862	0,273492	1,334713	-5,7339

Z tabeli 2 wynika, że różnice energii stabilizacji dla poszczególnych kompleksów są nieznaczne, (np. energia oddziaływania kompleksu D jest tylko o 0,6 kcal/mol większa w porównaniu z wartością energii interakcji obliczonej dla kompleksu A). W celu jednoznacznego ustalenia najbardziej stabilnego spośród rozważanych kompleksów, obliczono wartości entalpii i energii swobodnej asocjacji kompleksów w temperaturze 298 K. Wyniki obliczeń (zebrane w tabeli 3) potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia, że preferowanym miejscem oddziaływania międzycząsteczkowego w układzie harman/akryloamid jest grupa pirolowa harmanu oraz atom tlenu akryloamidu. Najbardziej stabilną konfiguracją kompleksu 1:1 harman/akryloamid jest struktura D.

Tabela 3

Wartości energii stabilizacji, entalpii i energii swobodnej asocjacji kompleksów 1:1 harman/akryloamid obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p)

	ΔE_{bind} [kcal/mol]	$\Delta H_{\text{as.}}$ [kcal/mol]	$\Delta G_{\text{as.}}$ [kcal/mol]
A	-5,147	-10,353	-0,130
B	-5,442	-10,886	-0,786
C	-5,622	-10,967	+0,821
D	-5,734	-11,819	-1,434

W celu zbadania natury oddziaływań międzycząsteczkowych, których wynikiem jest utworzenie kompleksu harman/akryloamid (o strukturze reprezentowanej przez kompleks D), wykorzystano kryterium spektroskopowe ustalania obecności wiązań wodorowych. Zgodnie z tym kryterium dowodem istnienia wiązania wodorowego jest znaczne obniżenie częstości drgania rozciągającego grupy pełniącej rolę donora wiązania wodorowego oraz wielokrotny wzrost intensywności tego drgania w porównaniu z wartościami w izolowanym układzie.

W tabeli 4 zebrano obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) częstości i intensywności drgania rozciągającego N-H w harmanie oraz w układzie harman/kryloamid. Z danych zawartych w tabeli 4 wynika, że tworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy grupą pirolową harmanu a atomem tlenu akryloamidu towarzyszy przesunięcie w stronę niższych częstości drgania rozciągającego NH. Wynika to z faktu, że utworzenie wiązania wodorowego z karbonylowym atomem tlenu powoduje osłabienie wiązania N-H. Ponadto następuje również znaczny, niemal 14-krotny, wzrost intensywności drgania rozciągającego w porównaniu z wartością intensywności drgania NH w izolowanej cząsteczce harmanu.

Tabela 4

Parametry spektroskopowe drgania rozciągającego NH grupy pirolowej w cząsteczce harmanu oraz w kompleksie harman/akryloamid, obliczenia z użyciem metody B3LYP/6-31G(d,p)

	ν_{NH} [cm ⁻¹]	I_{NH}	$\Delta\nu_{\text{NH}}$ [cm ⁻¹]	$I_{\text{NH}}^{\text{C}}/I_{\text{NH}}^{\text{M}}$
harman	3690,94	57,4552	-	-
kompleks D	3433,16	790,292	-257,78	13,755

Tworzeniu wiązania wodorowego towarzyszą zmiany rozkładu gęstości elektronowej oddziaływujących molekuł, tj. zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie wodoru biorącym udział w wiązaniu oraz wzrost gęstości elektronowej na atomach donora i akceptora wodoru. Najprostszym sposobem przedstawienia rozkładu gęstości elektronowej molekuł jest wyznaczenie ładunków cząstkowych na atomach, które można uzyskać z analizy populacyjnej Mullikena. W tabeli 5 zebrano obliczone ładunki cząstkowe na atomach uczestniczących w tworzeniu wiązania wodorowego w układzie harman/akryloamid uzyskane z analizy populacyjnej Mullikena. Wartości te porównano z wartościami ładunków cząstkowych w izolowanych monomerach.

Tabela 5

Ładunki cząstkowe na atomach biorących udział w tworzeniu wiązania wodorowego w kompleksie harman/akryloamid uzyskane za pomocą analizy populacyjnej Mullikena metodą B3LYP/6-31G(d,p)

	Ładunek cząstkowy na karbonylowym atomie tlenu	Ładunek cząstkowy na atomie azotu pierścienia pirolowego	Ładunek cząstkowy na atomie wodoru grupy pirolowej
akryloamid	-0,516	-	-
harman	-	-0,731	0,258
kompleks D	-0,547	-0,739	0,296

Można zauważyć, że w wyniku utworzenia wiązania wodorowego następuje wzrost dodatniego ładunku na pirolowym atomie wodoru, co oznacza, że gęstość elektronowa na tym atomie uległa obniżeniu. Ponadto tworzeniu wiązania wodorowego towarzyszy wzrost gęstości elektronowej na amidowym atomie tlenu akryloamidu.

4. Wnioski

W pracy zastosowano metodę B3LYP z użyciem bazy funkcyjnej 6-31G(d,p) w badaniu oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy harmanem a akryloamidem. Wyniki badań eksperymentalnych wskazują, że w wyniku wspomnianych oddziaływań w stanie podstawowym tworzą się kompleksy harman/akryloamid o stechiometrii 1:1.

W celu określenia parametrów geometrycznych kompleksu harman/akryloamid oraz zbadania natury oddziaływań prowadzących do jego powstania obliczono optymalizacje geometrii kilku możliwych konfiguracji układu harman/akryloamid. Następnie wyznaczono energię stabilizacji, entalpię oraz energię swobodną asocjacji wspomnianych układów. Wyniki obliczeń wskazują jednoznacznie, że preferowanym miejscem oddziaływań jest grupa pirolowa harmanu i atom tlenu akryloamidu. W najbardziej stabilnym kompleksie harman/akryloamid obliczona odległość pomiędzy atomem azotu grupy pirolowej harmanu a atomem tlenu akryloamidu wynosi 2,88 Å. Ponadto obliczona wartość kąta pomiędzy atomami uczestniczącymi w tworzeniu wiązania wodorowego ($\langle \text{NH}\dots\text{O} \rangle$) wynosi 161,3°. Na podstawie obliczonych parametrów strukturalnych można stwierdzić, że kryterium geometryczne tworzenia wiązań wodorowych w układzie harman/akryloamid zostało spełnione.

Przeprowadzono także analizę parametrów spektroskopowych drgania rozciągającego N-H w harmanie oraz w kompleksie harman/akryloamid. Okazało się, że utworzenie wiązania wodorowego powoduje znaczne obniżenie częstości drgania rozciągającego N-H przy jednoczesnym wielokrotnym wzroście jego intensywności. W wyniku tworzenia kompleksu stwierdzono również zmiany rozkładu gęstości elektronowej, tj. zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie wodoru biorącym udział w wiązaniu wodorowym oraz jej zwiększenie na obu sąsiadujących z nim atomach o wyższej elektroujemności. Zmiany te sugerują, że oddziaływanie pomiędzy harmanem a akryloamidem prowadzi do powstania wiązania wodorowego pomiędzy grupą pirolową harmanu a atomem tlenu akryloamidu.

Literatura

- [1] **Sadlej J.:** Obliczeniowe metody chemii kwantowej CNDO, INDO, NDDO, ab initio. PWN, Warszawa (1988).

- [2] **McWeeny R.:** Coulsona wiązania chemiczne. PWN, Warszawa (1987).
- [3] **Fu A., Du D., Zhou Z.:** Density functional theory study of the hydrogen bonding interaction of 1:1 complexes of formamide with water. *J. Mol. Struct.*, **623**, 315-325, (2003).
- [4] **Bienko A., Latajka Z.:** Density functional studies of 1:1 and 1:2 sulfuric acid complexes with carbon monoxide. *Chem. Phys.*, **282**, 207-218, (2002).
- [5] **Fu A., Du D., Zhou Z.:** Density functional theory study of the hydrogen bonding interaction of 1:1 complexes of formamide with methanol. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 537-543, (2003).
- [6] **Fu A., Du D., Zhou Z.:** Theoretical study on the hydrogen bond interaction between diacetamide and methanol. *J. Mol. Struct.*, **676**, 133-140, (2004).
- [7] **Fernandez-Berridi M., Iruin J., Iruista L., Mercero J., Ugalde J.:** Hydrogen-bonding interactions between formic acid and pyridine. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4187-4191, (2002).
- [8] **Yilgör E., Yilgör İ., Yurtsever E.:** Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer*, **43**, 6551-6559, (2002).
- [9] **Vianello R., Kovačević B., Ambrožić G., Mavri J., Maksić Z.:** Hydrogen bonding in complex of serine with histidine: computational and spectroscopic study of model compounds. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 117-121, (2004).
- [10] **Lundell J., Latajka Z.:** Density functional studies of hydrogen-bonded systems II. Solvation of the H₂O-CO complex by a nonpolar solvent. *Chem. Phys.*, **263**, 221-230, (2001).
- [11] **Chandra A., Nguyen M.:** A density functional study of weakly bound hydrogen bonded complexes. *Chem. Phys.*, **232**, 299-306, (1998).
- [12] **Wu O., Zhang H., Zhou Z., Lu J., Zhao G.:** Study of the hydrogen bonding interaction of 1:1 complexes of serine with formamide using density functional theory. *J. Mol. Struct.*, **757**, 9-18, (2005).
- [13] **Pei K., Li Y., Li H.:** Hydrogen-bonding interaction between acetic acid and pyridine 1:1 complex. *J. Mol. Struct.*, **660**, 113-118, (2003).
- [14] **Zhao G., Duan C., Zhou Z., Wu Q., Lu J.:** Density functional theory study of the hydrogen bonding interaction of 1:1 complexes of formamide with cysteine. *J. Mol. Struct.*, **756**, 143-149, (2005).
- [15] **Chaundhari A., Lee S.:** Computational study of glycine-(water) complex by density functional study. *Chem. Phys.*, **310**, 281-285, (2005).
- [16] **Wang Y., Balbuena P.:** Associations of alkyl carbonates: intermolecular C-H...O interactions. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9972-9982, (2001).
- [17] **Bondesson I., Mikkelsen K., Luo Y., Garberg P., Ågren H.:** Density functional theory calculations of hydrogen bonding energies of drug molecules. *J. Mol. Struct.*, **776**, 61-68, (2006).
- [18] **Chou P., Liu Y., Wu G., Shiao M., Yu W.:** Proton-transfer tautomerism of β -carboline mediated by hydrogen-bonded complexes. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10674-10683, (2001).
- [19] **S S., Duran M., Dannenberg J.J.:** How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers?. *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024-11031, (1996).

- [20] **Piela L.:** Idee chemii kwantowej. PWN, Warszawa (2003).
- [21] **Duarte A., da Costa A., Amado A.:** On the conformation of neat acrylamide dimers-a study by ab initio calculations and vibrational spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, **723**, 63-68, (2005).
- [22] **Jeffrey G.:** Hydrogen bonds and molecular recognition. *Food Chem.*, **56**, 241-246, (1996).
- [23] **Oliveira B., Pereira F., de Araújo R., Ramos M.:** The hydrogen bond strength: New proposals to evaluate the intermolecular interaction using DFT calculations and the AIM theory. *Chem. Phys. Lett.*, **427**, 181-184, (2006).

A. Kowalska jest stypendystką projektu współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz ze środków Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

APPLICATION OF THE B3LYP METHOD IN THE STUDY ON HYDROGEN-BONDED INTERACTIONS BETWEEN HARMANE AND ACRYLAMIDE

Abstract

In this study the hydrogen bonded interactions between harmane and acrylamide have been investigated using B3LYP/6-31G(d,p) method. Four reasonable geometries of harmane/acrylamide complex have been considered. The equilibrium structures and vibrational frequencies of the interacting systems have been determined. Three stable structures and one structure corresponding to the transition state have been found. Stabilization energies of the molecular systems under study have been estimated taking into account the zero-point vibrational energies (ZPVE) and the basis set superposition error (BSSE) corrections. In addition, some thermodynamical parameters of harmane/acrylamide complexes have been calculated and the most stable harmane/acrylamide complex has been found. Finally, the spectroscopic parameters of N-H stretching vibration in the most stable harmane/acrylamide complex have been compared to those corresponding to isolated harmane molecule in order to calculate their shifts due to the hydrogen bond formation.

Institute of General Food Chemistry,
Faculty of Biotechnology and Food Sciences,
Technical University of Lodz