

**WIĄZANIE TRIELOWE, TETRELOWE,
PNIKOGENOWE, CHALKOGENOWE,
HALOGENOWE, AEROGENOWE.
ODDZIAŁYWANIA NIEKOWALENCYJNE
PIERWIASTKÓW BLOKU P**

**TRIEL, TETREL, PNICOGEN, CHALCOGEN,
HALOGEN, AEROGEN BONDS. NON-COVALENT
INTERACTIONS OF P BLOCK ELEMENTS**

Wiktor Zierkiewicz, Mariusz Michalczyk

*Politechnika Wroclawska, Katedra Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail: wiktorzierkiewicz@pwr.edu.pl, mariusz.michalczyk@pwr.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie – dziura σ i dziura π


1. Wiązanie trielowe (13 grupa: B, Al, Ga, In, Tl)
2. Wiązanie tetrelowe (14 grupa: C, Si, Ge, Sn, Pb)
3. Wiązanie pnikogenowe (15 grupa: N, P, As, Sb, Bi)
4. Wiązanie chalkogenowe (16 grupa: O, S, Se, Te, Po)
5. Wiązanie halogenowe (17 grupa: F, Cl, Br, I, At)
6. Wiązanie arogenowe (18 grupa: Ar, Kr, Xe)

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane


Dr hab. Wiktor Zierkiewicz ukończył studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (1995). Stopień doktora nauk chemicznych otrzymał na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w roku 2003, a doktora habilitowanego nauk chemicznych na tym samym wydziale w roku 2014. Od roku 2019 pracuje na stanowisku profesora uczelni Politechniki Wrocławskiej pełniąc funkcję kierownika Katedry Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej. Jego zainteresowania badawcze skupiają się na problematyce oddziaływań niekowalencyjnych. W jego dorobku naukowy znajduje się ponad 80 publikacji, które ukazały się w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.



 <https://orcid.org/0000-0002-4038-5959>

Mgr inż. Mariusz Michalczyk w 2013 roku ukończył studia (I a następnie II stopnia) na Politechnice Wrocławskiej na Wydziale Chemicznym. W ciągu następnych dwóch lat ukończył kolejne studia II stopnia również na Wydziale Chemicznym na kierunku Chemia, specjalność Analityka środowiskowa i żywności. Od roku 2019 pracuje na stanowisku asystenta badawczo-dydaktycznego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej. W jego dorobku naukowym znajduje się 30 publikacji.



 <https://orcid.org/0000-0002-6495-6963>

ABSTRACT

It is widely accepted that hydrogen bonds contribute into a variety of meaningful processes in nature and human body which has reflection in the lion's share of the scientific community attention over the last decades. Recent years have seen a veritable explosion of research into noncovalent interactions that are analogous to the commonly acknowledged H-bonds. It became obvious that detailed investigation of these types of short contacts should be extensively considered as the main target for theoretical chemistry. In 2007 the article described the σ -hole concept enlightened the phenomena of the halogen bond. Later extensions of this concept into the other elements in periodic table provided the necessary knowledge about the origin of these interactions and gave rise for introducing the other members of the σ -hole bonds family as the chalcogen, pnictogen, tetrel and triel bonds or even those involving noble gases.

The foundation of the σ -hole theory is the presence of the region of thinned electronic density caused by the anisotropic accumulation of the negative charge on the σ covalent R-X bond (where X= halogen) what causes the rising of positive electrostatic potential on the outer side of X atom. This particular location becomes the binding site for the approaching nucleophile. As the σ -hole is located in plane of molecule on an extension of covalent bond, some molecules also contain a π -hole region situated above and below the plane of the molecular framework.

In current work the representative examples of complexes bonded through the σ - or π -holes and their most important features have been briefly given. The main goal was to show the diversity of this type of interaction which covers nearly all the elements of the block *p* of periodic table.

Triel bonds are produced mainly by π -hole interaction with Lewis bases and can be characterized by different nature for different elements (boron complexes are stabilized by electrostatics and charge transfer, while Al and Ga ones mostly by electrostatics).

In tetrel, pnictogen and chalcogen bonded complexes it has been shown that during the process of dimerization the substantial geometric distortion is observed on the σ -hole donor molecules. It causes the creation of the second complexation path – through newly created π -hole. In chalcogen bonded complexes the alternative dimer is stabilized by π -hole and something like “deformed σ -hole” due to presence of lone electron pair of chalcogen.

Within the halogen bonds one can highlight the issue of weakening the negative hyperconjugation on the molecules of methylated derivatives of ammonia (like methylamine). It is caused by the appearing of σ -hole donor (FCCl₃) which takes control of the majority part of intramolecular charge transfer and in this way enhances the link between subunits at the price of hampering the internal conjugation.

Finally, the short report of aerogen bonds in literature is inserted in the last chapter of current paper. Some molecules with noble gases connected with highly electron-withdrawing constituents are able to generate both: σ - and π -hole on their

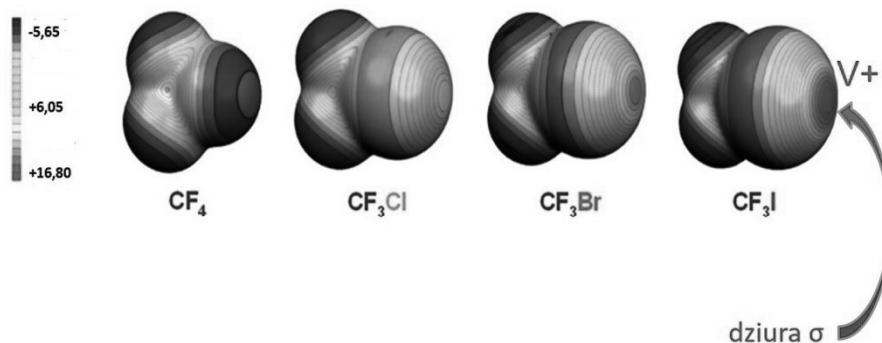
surfaces and in consequences the stable complexes with Lewis bases (for example, diazines). The presence of the latter proves that the discussed types of interaction are very common for massive amount of atoms, even for those which are considered as less reactive.

Keywords: σ -hole, π -hole, triel bond, tetrel bond, pnictogen bond, chalcogen bond, halogen bond, aerogen bond

Słowa kluczowe: dziura σ , dziura π , wiązanie trielowe, wiązanie tetrelowe, wiązanie pnikogenowe, wiązanie chalkogenowe, wiązanie halogenowe, wiązanie aerogenowe

WPROWADZENIE – DZIURA σ I DZIURA π

Niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe to takie, które wiążą ze sobą podukłady w sposób inny niż poprzez przekazanie (bądź uwspólnianie) elektronów walencyjnych. Ich natura jest zwykle skomplikowana, choć w dużej mierze opierają się na oddziaływaniu elektrostatycznym. Siła tych oddziaływań jest wyraźnie słabsza od siły wiązań kowalencyjnych. Nie zmienia to faktu, że badania obejmujące tematykę oddziaływań niekowalencyjnych mogą posłużyć do wielu celów, takich jak: projektowanie struktur o właściwościach samoporzadkujących się, posiadających pożądane cechy w chemii supramolekularnej, takie jak choćby kierunkowość (inżyniera kryształów, kropki kwantowe, nanocząstki metali, nowe materiały o zastosowaniu półprzewodnikowym) [1-5], chemii środowiska (wiązanie zanieczyszczeń atmosferycznych) [6], chemii koordynacyjnej (pułapkowanie jonów, magazynowanie wodoru) [7-10], chemii organicznej (mechanizm stabilizacji produktów przejściowych katalizy organicznej) [11] oraz biochemii (nośniki leków, selektywne wiązanie ligandów przez receptory) [12-16]. Układy stabilizowane oddziaływaniami niekowalencyjnymi opisywanymi w tej pracy są znane już od XIX wieku [17, 18], aczkolwiek pierwotna uwaga badaczy była skupiona na wiązaniu wodorowym, ze względu na jego znaczenie w kontekście funkcjonowania życia na ziemi (stabilizacja cząsteczek wody, wpływ na budowę DNA i strukturę białek). Postęp metod obliczeniowych chemii kwantowej umożliwił opisanie oddziaływań innych niż wodorowe. W 2007 roku zespół prof. Petera Politzera zaproponował koncepcję tzw. „dziury σ ” do wyjaśnienia zagadnienia wiązania halogenowego (skrót X-bond lub XB) [19, 20], które w sposób przeciwny intuicji chemicznej łączyło ze sobą dwa silnie elektroujemne centra, które nie powinny ze sobą oddziaływać (np. $I \cdots N$, $Cl \cdots N$ itp.). Według tej teorii na atomach halogenów (X) zaangażowanych w wiązanie kowalencyjne typu R-X wskutek nierównomiernej dystrybucji gęstości elektronowej następuje deficyt tej gęstości, w szczególnym stopniu ujawniający się w obszarze zgodnym z przedłużeniem wiązania R-X. Powoduje to bezpośrednio powstawanie dodatniego potencjału elektrostatycznego w tym obszarze, co jest równoznaczne z udostępnieniem atomu X dla zasad Lewisa (np. atomów z wolną parą elektronową, anionów, układów π -elektronowych) [19-28], (Rys.1).

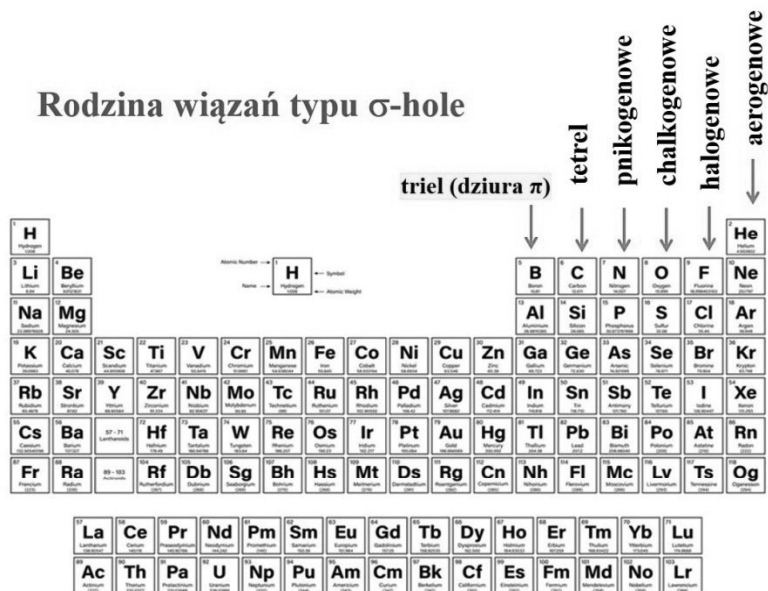


Rysunek 1. Koncepcja dziury σ opisana dla szeregu halogenowych pochodnych metanu[20]. Wartości potencjału elektrostatycznego podane w kcal/mol

Figure 1. The σ -hole concept described for a series of halogenated methane derivatives [20]. Electrostatic potential values given in kcal/mol

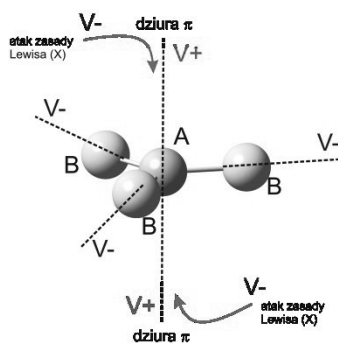
Na podstawie badań można postawić tezę, że wiązanie halogenowe ma głównie charakter elektrostatycznego oddziaływania potencjałów dodatniego (zlokalizowanego na atomie X) i ujemnego (zasada Lewisa), wspomaganego przez oddziaływanie dyspersyjne oraz transfer ładunku z orbitalu wolnej pary elektronowej atomu zasady Lewisa na orbital antywiązący $\sigma^*(R-X)$. Atomy posiadające dziurę σ mogą pełnić zatem rolę kwasu Lewisa w kompleksach z np. amoniakiem, lecz ze względu na obecność ujemnego potencjału wokół dziury sigma (np. chlor w dalszym ciągu posiada trzy wolne elektronowe) atomy te mogą być jednocześnie donorami gęstości elektronowej, np. w wiązaniach z wodorem.

Koncepcję dziury σ rozszerzono także na inne grupy pierwiastków bloku *p* [21, 29-35], stąd obecnie w literaturze funkcjonują również wiązania: chalcogenowe (YB), pnikogenowe (ZB), tetrhelowe (TB), tritelowe (TrB) a także wiązania aerogenowe (AeB), patrz Rys. 2.



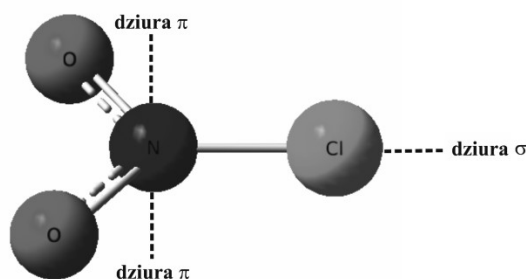
Rysunek 2. Podział pierwiastków bloku p według tworzonych przez nie wiązań typu dziury σ lub π
 Figure 2. Partition of the elements of the block p according to their hole type bonds (σ or π)

Zmniejszenie gęstości elektronowej nie musi być ograniczone do występowania niedoboru gęstości elektronowej na przedłużeniu wiązania kowalencyjnego, lecz może występować symetrycznie do płaszczyzny płaskiej cząsteczki. Ten przypadek nazwano mianem „dziury π ” (Rys. 3) [21, 36-40].



Rysunek 3. Schemat możliwych dróg oddziaływania dla płaskiej cząsteczki typu AB_3 posiadającej dwie dziury π na atomie A
 Figure 3. Diagram of possible interaction pathways for a planar AB_3 molecule possessing two π holes on atom A

Występowanie dziury π jest charakterystyczne dla układu zawierającego atom z grupy borowców, ale nie tylko okazało się bowiem, że donorem dziury π może być również atom należący do innej grupy pierwiastków bloku p , jeśli tylko znajdzie się w sprzyjającym otoczeniu (za przykład mogą służyć płaskie cząsteczki FPO_2 , FNO_2 , SO_3). Zwyczajowo opisując układ stabilizowany danym wiązaniem, nazwę wiązania tworzy się przyporządkowując mu nazwę grupy pierwiastków, które są donorami dziury (np. wiązanie pnikogenowe, chalkogenowe, halogenowe – wiązanie halogenowe i chalkogenowe doczekały się już własnych definicji IUPAC [41, 42]). Należy pamiętać jednak, że wszystkie te podkategorie wiązań należą do wspólnej rodziny wiązań typu σ lub π . Co więcej, możliwe są takie układy, w których pod wpływem kompleksowania zasady Lewisa następuje stopniowa zmiana geometrii donora dziury, tak, że dziura σ może przekształcić się w dziurę π [43-46] bądź takie jak na Rys. 4, w których dziury σ i π są obecne jednocześnie.



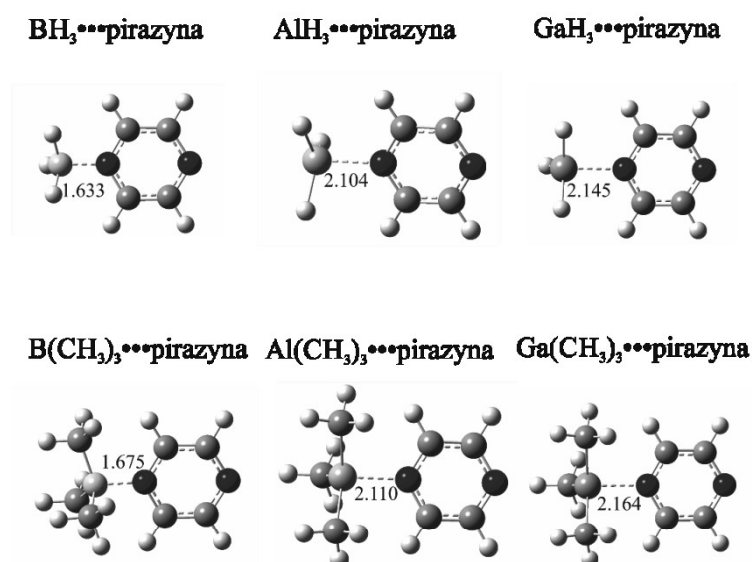
Rysunek 4. Położenie dziur σ i π w cząsteczce NO_2Cl
Figure 4. Location of σ and π -holes in the NO_2Cl molecule

Zarówno dziura σ jak i π mają jednakowe pochodzenie, wynikające z anizotropii rozkładu gęstości elektronowej [47]. W obu przypadkach moc dziury σ/π jest ustalana na podstawie parametru $V_{s,max}$ (maksimum na powierzchni potencjału elektrostatycznego donora dziury, Rys. 1), który może być wyznaczony zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie [48-51]. Potencjał dziur σ i π zależy od rozmiaru atomów (w obrębie danej grupy), na których powstają (im większy atom, tym większa jego polaryzowalność, a tym samym podatność na odkształcenie gęstości elektronowej – co skutkuje silniejszą dziurą) oraz charakteru podstawnika związanego kowalencyjnie z atomem generującym dziurę (im podstawnik bardziej ściąga gęstość elektronową, tym mocniejsza dziura powinna powstać, stąd silniejsza dziura σ występuje w układach z podstawnikami halogenowymi niż grupą metylową). Niedawna praca Alkorta i wsp. pokazuje w jak szybkim tempie rodzina wiązań dziury σ i π rozrasta się na inne bloki pierwiastków oraz jak powszechnie występują motywy strukturalne tych oddziaływań w kryształach [35]. W szczególowy sposób do mechanizmów odpowiedzialnych za

tworzenie wiązań dziury σ odnoszą się również w niedawno opublikowanej pracy W. A. Sokalskiego i S. J. Grabowskiego [52].

1. WIĄZANIE TRIELOWE (13 GRUPA: B, Al, Ga, In, Tl)

Wiązanie trielowe wyróżnia się na tle innych z tej rodziny, gdyż o ile w pozostałych dominują wiązania poprzez dziurę σ , tak w przypadku płaskich cząsteczek z centralnym trójwalencyjnym atomem triel zwykle obserwuje się dziurę π . Nazwa „triel bond” została zaproponowana przez Grabowskiego w 2014 roku [53]. Przykładem kompleksów stabilizowanych przez wiązanie trielowe są dimery TrR_3 ($\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{Me}$) z pirazyną [54] pokazane na Rys. 5.



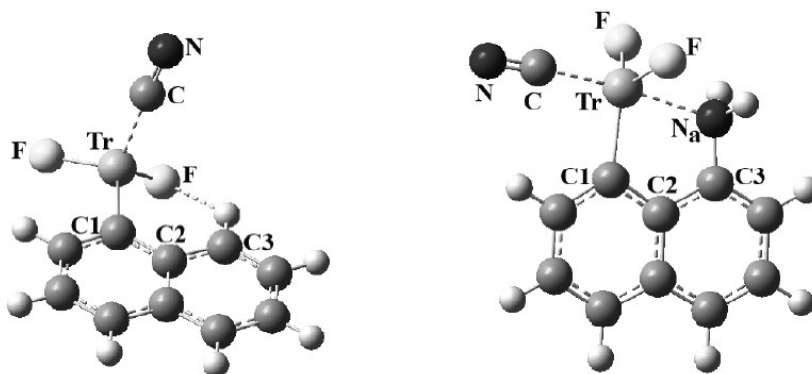
Rysunek 5. Geometrie zoptymalizowanych kompleksów AlR_3 i BR_3 z pirazyną. Odległości $\text{Tr} \cdots \text{N}$ podano w Å [54]

Figure 5. Optimized geometries of AlR_3 and BR_3 complexes with pyrazine. $\text{Tr} \cdots \text{N}$ distances are given in Å [54]

Niezależnie od podstawnika R każdy z kompleksów charakteryzował się ujemną energią oddziaływania (od -20 do -50 kcal/mol), co oznacza, że jego powstawanie jest procesem egzotermicznym. W obrębie atomów triel wartość potencjału dziury π wzrasta w porządku $\text{B} < \text{Ga} < \text{Al}$, zatem takim, w jakim następuje zmniejszenie elektroujemności atomu Tr ($\text{B} - 2,04$, $\text{Ga} - 1,81$, $\text{Al} - 1,61$), jednak niespodziewanie kompleksy z borem, pomimo najsłabszej dziury π są najsilniej związane. Wynika to z innej natury wiązania kompleksów z borem, w których do głosu dochodzi większy wpływ transferu ładunku z azotu pirazyny na

bor niż w pozostałych dimerach. Gdy rozpatrzeć efekt podstawnika, grupa metylowa najbardziej pogarsza energię oddziaływania, zaś najlepiej wpływała na stabilność obecność atomów fluoru w cząsteczce TrR_3 .

Wiązanie trielowe może mieć charakter między- lub wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania. W jednej z niedawnych prac analizowane były kompleksy, w których atom triel związany z pierścieniem naftalenowym był kompleksowany z anionem cyjankowym (Rys. 6) lub HCN [55]. Wykazano, że gdy atom triel jest już związany wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem trielowym z grupą aminową podstawioną do pierścienia naftalenu (Rys. 6, po prawej), wówczas osłabia się dziura π po jego niezwiązanej stronie i atakujący anion cyjankowy (lub neutralna cząsteczka HCN) wiąże się słabiej, niż gdy atom triel jest niewiązany w oddziaływanie niekowalencyjne z innym donorem gęstości elektronowej (Rys. 6, po lewej).

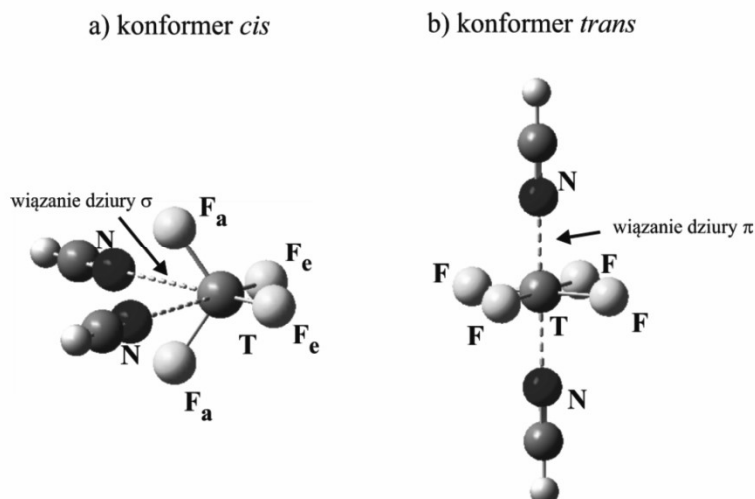


Rysunek 6. Geometrie kompleksów $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{TrF}_2$ (po lewej) i $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{BF}_2$ (po prawej) z anionem cyjankowym, $\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [55]

Figure 6. Geometries of $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{TrF}_2$ (left) and $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{BF}_2$ (right) complexes with cyanide anion, $\text{Tr} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ [55]

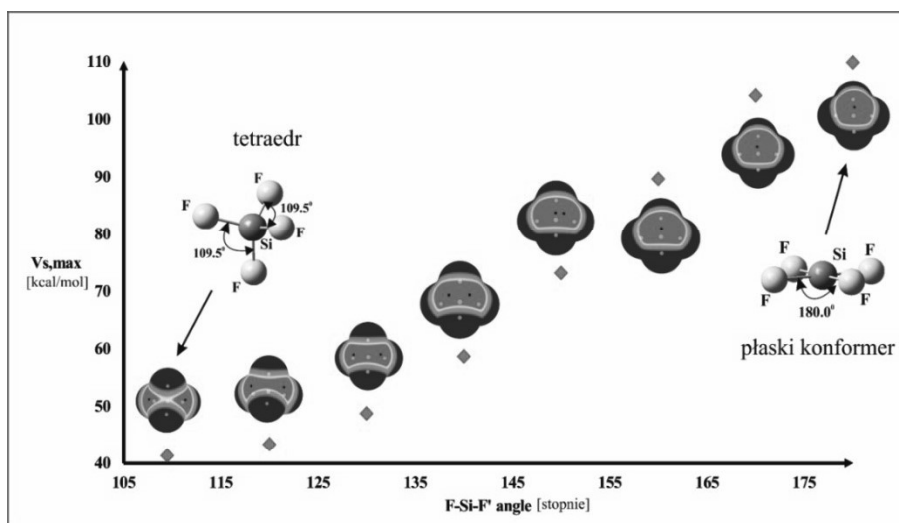
2. WIĄZANIE TETRELOWE (14 GRUPA: C, Si, Ge, Sn, Pb)

Kolejną grupą bloku p układu okresowego, której pierwiastki są zdolne do tworzenia wiązań poprzez dziurę σ i π są węglowce (tetrele). Cechą charakterystyczną kompleksów σ/π tworzonych przez cząsteczki zawierające atomy tetreli jest ich podatność na deformację. Zostało to udokumentowane w szeregu prac [45, 46, 56-66]. Jako reprezentatywny przykład polimerów stabilizowanych wiązaniem tetrelowym można wskazać trimery TF_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) z dwiema cząsteczkami HCN (jak pokazano na Rys. 7) [45].



Rysunek 7. Dwa typy geometrii kompleksów TF_4 z dwiema cząsteczkami HCN [45]
 Figure 7. Two types of geometry of TF_4 complexes with two HCN molecules [45]

Cząsteczka TF_4 jest tu zdolna przyjąć dwie różne konformacje, które pozwalają jej przyłączyć dwie cząsteczki cyjanowodoru na dwa odrębne sposoby: poprzez dziurę σ (Rys.7, po lewej) lub π (Rys. 7, po prawej). Uprzywilejowana energetycznie jest struktura *cis* (przez dziurę σ), gdyż energia wiązania dla kompleksów σ jest ujemna (od -3 do -18 kcal/mol, najbardziej korzystna dla $\text{T}=\text{Sn}$), podczas gdy kompleksy π mają dodatnią energię wiązania. Co warto podkreślić, gdyby rozważyć jedynie energie oddziaływania (nie uwzględniające deformacji podkładów indukowanej kompleksowaniem) bardziej stabilne byłyby wówczas kompleksy π . Ten ciekawy przypadek został przeanalizowany głębiej w pracy [45], a wyniki badań teoretycznych wskazały, że w trakcie procesu kompleksowania następuje proces transformacji dwóch dziur σ obecnych w tetraedrycznej cząsteczce TF_4 do jednej dziury π w jej płaskim konformerze, co przedstawiono na Rys. 8.



Rysunek 8. Transformacja dwóch dziur σ w tetraedrycznej cząsteczce TF_4 do jednej dziury π w jej płaskim konformerze [45]. Skala kolorów: >15 kcal/mol, czerwony, 8-15, żółty, 0-8, zielony, <0 , niebieski. Czarne kropki obrazują pozycje $V_{s,\max}$

Figure 8. Transformation of two σ -holes in the tetrahedral TF_4 molecule to one π -hole in its planar conformer [45]. Color scale: >15 kcal/mol, red, 8-15, yellow, 0-8, green, <0 , blue. Black dots represent $V_{s,\max}$ positions

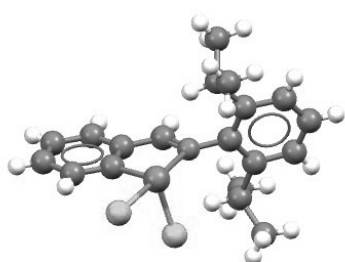
3. WIĄZANIE PNIKOGENOWE (15 GRUPA: N, P, As, Sb, Bi)

Pośród pierwiastków grupy 15 układu okresowego wiązania poprzez dziurę σ są tworzone przez atomy P, As, Sb oraz Bi. Atom azotu stanowi odrębny przypadek, gdyż można wygenerować jedynie dziurę π będąc w otoczeniu grup silnie wyciągających gęstość elektronową i dla płaskiej konformacji całej cząsteczki (jak np. NOCl_2 , patrz Rys. 4). Wśród dostępnych w literaturze prac poświęconych wiązaniu pnikogenowemu (nazwa pnikogenowe została zaczerpnięta z greckiego „*pnicogenos*”, co znaczy „gaz duszący”). W literaturze spotyka się również nazewnictwo typu „wiązanie pniktogenowe” lub „pnigogenowe”) [9, 57, 58, 67-74] warto wspomnieć o dwóch publikacjach rozważających odmienne zagadnienia związane z tym typem oddziaływania.

W kompleksach $\text{ZF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ($Z = \text{P, As, Sb, Bi}$) z amoniakiem zauważono, że te układy mogą występować w dwóch wariantach geometrycznych: stabilizowane poprzez dziurę σ lub dziurę π [68]. Otrzymane wyniki stanowiły dokładną analogię do tych uzyskanych dla kompleksów utrzymywanych przez wiązanie tetrelowe. Silniej związane były kompleksy σ (wg energii wiązania), lecz bardziej korzystną energią oddziaływania posiadały kompleksy π , co było związane z silną deformacją donora dziury. Ponadto, reorganizacja geometrii grupy ZF_2 powodowała ekspozycję

orbitali LP(N) i jest dodatkową przyczyną tak wyraźnie zwiększonego oddziaływania między podjednostkami w kompleksach π . Kontekst eksperymentalny dla wyników otrzymanych w tej pracy uzyskano poprzez przeszukanie bazy CSD [75], w której znaleziono podobne związki (przykłady zamieszczono na Rys. 9).

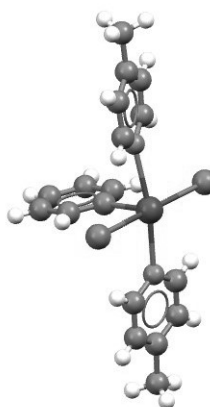
Wiązanie przez dziurę σ



PEHHIV

$$R(\text{N}\cdots\text{As}) = 2,329 \text{ \AA}$$

Wiązanie przez dziurę π



BIMHIO

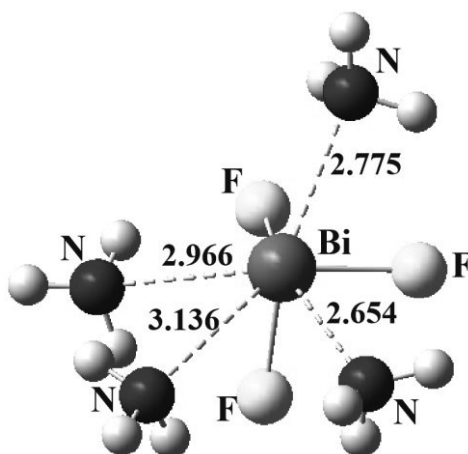
$$R(\text{N}\cdots\text{Bi}) = 2,564 \text{ \AA}$$

Rysunek 9. Przykłady struktur krystalicznych z bazy CSD pokazujących wiązanie pnikogenowe poprzez dziurę σ (po lewej) lub π (po prawej) [76, 77]

Figure 9. Examples of crystal structures from the CSD base showing pnictogen bond through a hole- σ (left) or π (right) [76, 77]

Druga z omawianych prac [69] wpasowująca się w tematykę wiązania pnikogenowego dostarczyła odpowiedzi na ile wybranych zasad Lewisa (HCN, NH_3 lub CN^-) może zostać przyłączonych poprzez wiązanie pnikogenowe do cząsteczki typu ZF_3 (Z= P, As, Sb, Bi).

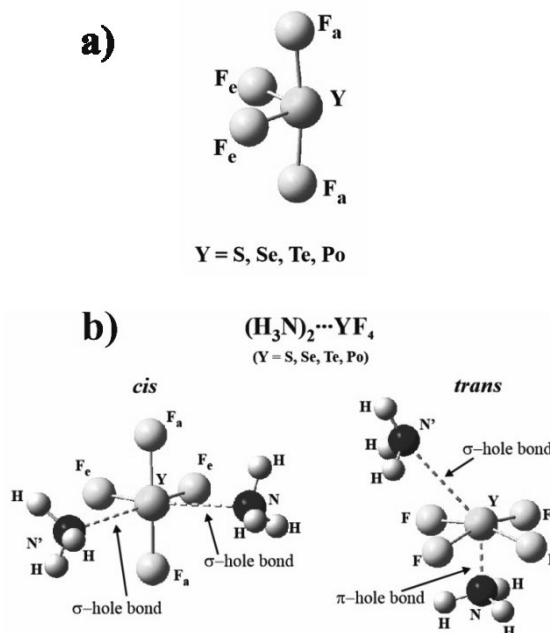
Okazało się, że możliwe było przyłączenie tylko dwóch ligandów anionowych, gdyż każdy kolejny wnosił gęstość elektronową powodującą odpychanie się podukładów. W przypadku wiązania z HCN również maksymalna ilość zasad Lewisa wynosiła dwie, ze względu na to, że cyjanek wodoru jest stosunkowo słabą zasadą, która nie tworzy mocnych adduktów z donorami dziury σ/π . Najlepiej pasującym ligandem był amoniak, który w liczbie aż czterech cząsteczek był w stanie związać się z BiF_4 , co zostało zaprezentowane na Rys. 10.



Rysunek 10. Zoptymalizowana geometria kompleksu $\text{BiF}_4 \cdots 4\text{NH}_3$ [69]. Odległości podano w Å
 Figure 10. Optimized geometry of the $\text{BiF}_4 \cdots 4\text{NH}_3$ complex [69]. Distances are given in Å

4. WIĄZANIE CHALKOGENOWE (16 GRUPA: O, S, Se, Te, Po)

Problem deformacji donora dziury σ napotkany dla wiązań tetrelowego i pnikogenowego nie omija również struktur kompleksowych stabilizowanych przez wiązanie chalkogenowe [78]. Przedmiotem badań w tym projekcie były cząsteczki typu YF_4 ($\text{Y}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$) oraz ich kompleksy z dwiema cząsteczkami amoniaku. Tutaj również uzyskano wyniki wpisujące się w trend zaobserwowany dla wiązania tetrelowego i pnikogenowego. Poza spodziewanym motywem wiązania przez dwie dziury σ cząsteczka z atomem chalkogenu mogła tworzyć alternatywny trimer z dwiema zasadami Lewisa, który jest wynikiem połączonych wiązań dziury π i dziury σ , koegzystujących ze sobą w efekcie deformacji cząsteczki YF_4 (Rys. 11). W przypadku dziury σ w kompleksie *trans* (Rys. 11b, po prawej) kompleksowanie drugiej cząsteczki amoniaku następuje w kierunku zbliżonym do osi przedłużenia wiązania Y-F, z uwzględnieniem przemieszczenia spowodowanego odpychaniem przez wolną parę elektronową atomu Y.



Rysunek 11. Zoptymalizowane geometrie: a) izolowanego monomeru YF_4 , b) kompleksów *cis* i *trans* z dwiema cząsteczkami amoniaku [78]

Figure 11. Optimized geometries: a) isolated YF_4 monomer, b) *cis* and *trans* complexes with two ammonia molecules [78]

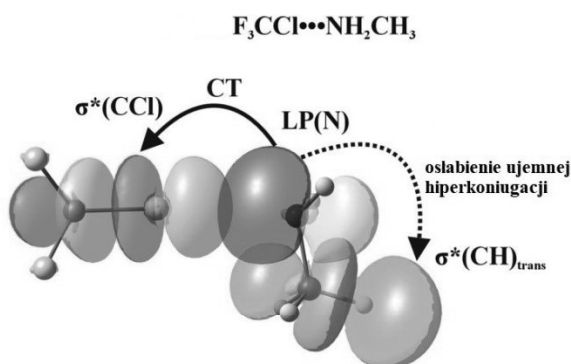
W literaturze można napotkać na całą gamę innych prac raportujących wyniki badań teoretycznych koncentrujących się na układach stabilizowanych wiązaniem chalkogenowym [42, 79-90], a w szczególności oddziaływaniem $O \cdots S$, które powszechnie występuje w strukturach o znaczeniu biologicznym [81, 87, 88, 90].

5. WIĄZANIE HALOGENOWE_i (17 GRUPA: F, Cl, Br, I, At)

Wiązanie halogenowe zajmuje szczególne miejsce w historii rozważań nad dziurą σ , gdyż właśnie wyjaśnienie fenomenu wiązania halogenowego stymulowało naukowców zajmujących się chemią teoretyczną do badań i doprowadziło do odkrycia i ukonstytuowania się teorii dziury σ . Wiązanie halogenowe jako pierwsze z tej rodziny oddziaływań doczekało się własnej definicji IUPAC [41] oraz niezwykle obszernej pracy przeglądowej, w której pokazano w jak wielu gałęziach chemii może znaleźć bądź już znajduje zastosowanie [91]. Od momentu opisanie dziury σ pojawiły się w literaturze liczne doniesienia o kompleksach stabilizowanych przez wiązanie halogenowe, opisujące ich właściwości, kooperatywność z innymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi, występowanie

w eksperymentalnie otrzymanych związkach czy też ich praktyczną przydatność. Wśród tego grona można szczególnie wyróżnić kilkadziesiąt prac teoretycznych [36, 92-121] omawiających problematykę wiązania halogenowego, powstałych w ostatnich 3 latach.

Jeden z interesujących aspektów tego wiązania odkryto przy okazji badania kompleksów F_3CCl (chlor jako donor dziury σ) z wybranymi pochodnymi amoniaku (chlorowymi i metylowymi). Analiza metodami chemii obliczeniowej wykazała, że przyłączenie donora dziury σ ma niebagatelny wpływ na przepływ gęstości elektronowej na cząsteczce zasady Lewisa. Wykazano bowiem, że dla kompleksów z metylowymi pochodnymi amoniaku w toku kompleksowania następuje osłabienie efektu ujemnej hiperkonjugacji między orbitalem wolnej pary elektronowej azotu [LP(N)], a koplanarnie ustawionym wobec LP(N) orbitalem $\sigma^*(C-H)_{trans}$ grupy metylowej. Transfer ładunku w kierunku grupy metylowej zostaje osłabiony o 0,5-2 kcal/mol za sprawą pojawienia się pustego antywiążącego orbitalu $\sigma^*(C-Cl)$ pochodzącego z cząsteczki donora dziury σ . Innymi słowy międzycząsteczkowy transfer ładunku osłabia wewnątrzcząsteczkową ujemną hiperkonjugację (Rys. 12), a siła tego osłabienia jest tym większa, im więcej grup metylowych znajduje się w cząsteczce pochodnej amoniaku. Osłabienie ujemnej hiperkonjugacji uwalnia część gęstości elektronowej atomu azotu, powodując tym samym silniejsze wiązanie się zasady Lewisa z donorem dziury σ . Wyniki opublikowane w tej pracy pokazały również, że pomimo tego, iż elektrostatyka stanowi w znaczącej mierze o naturze tego oddziaływania, nie można pomijać istotnego wkładu jaki ma transfer ładunku między orbitalami.

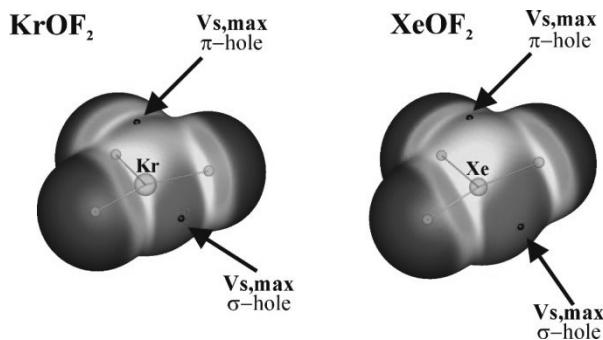


Rysunek 12. Osłabienie ujemnej hiperkonjugacji na rzecz oddziaływania międzycząsteczkowego w kompleksie $F_3CCl \cdots NH_2CH_3$

Figure 12. Weakening of negative hyperconjugation in favor of intermolecular interaction in the $F_3CCl \cdots NH_2CH_3$ complex

6. WIĄZANIE AEROGENOWE (18 GRUPA: Ar, Kr, Xe)

Obecność w gronie omawianych oddziaływań atomów gazów szlachetnych z 18 grupy wydaje się nietypowa, ponieważ powszechnie uznawane są one za indywidua chemiczne o bardzo niskiej reaktywności. Tym niemniej, wykazano, że jeśli połączyć atom wybranego helowca z silnie elektroujemnymi podstawnikami (np. w cząsteczce KrOF_2), możliwe staje się uaktywnienie tego atomu jako donora dziury σ i/lub π . Chemia oddziaływań niekowalencyjnych gazów szlachetnych jest bardzo słabo poznanym działem chemii, lecz mimo to od 2015 roku, kiedy Bauza i Frontera zaproponowali dla odkrytych przez nich oddziaływań miano wiązania aerogenowego [122] pojawiły się już liczne prace teoretyczne opisujące kompleksy, które są stabilizowane oddziaływaniami aerogen...zasada Lewisa [122-130]. Szczególnie interesująco przedstawia się mapa potencjału elektrostatycznego dla modeli cząsteczek typu AeOF_2 ($\text{Ae} = \text{Kr}, \text{Xe}$), pokazana na Rys. 13. Z rozkładu potencjału elektrostatycznego wynika, że już w stanie izolowanym ta cząsteczka jest donorem jednocześnie dziury σ i dziury π (warto przypomnieć, że cząsteczki będące donorami wiązania tetrelowego lub pnikogenowego zyskiwały zdolność do posiadania dziury π dopiero w wyniku deformacji spowodowanej przyłączeniem zasady Lewisa). Co konsekwentnie prowadziło do tego, że była ona w stanie stworzyć stabilne dimery z donorami gęstości elektronowej zarówno poprzez wiązanie do dziury σ , jak i dziury π [130]. Potwierdzono to między innymi dla kompleksów AeOF_2 z diazynami (pirazyna, pirydazyna, pirymidyna).



Rysunek 13. MEP dla izolowanych monomerów AeOF_2 . Skala kolorów: >40 kcal/mol, czerwony, 20-40, żółty, 0-20, zielony, <0 , niebieski. Czarne kropki wyznaczają położenia $V_{s,\max}$ [130]

Figure 13. MEP for isolated AeOF_2 monomers, Color scale: > 40 kcal/mol, red, 20-40, yellow, 0-20, green, < 0 , blue. Black dots represent $V_{s,\max}$ positions [130]

Silniej związane kompleksy tworzyły się poprzez wiązanie do dziury σ , co było zgodne z faktem, że ta dziura miała silniejszy (bardziej dodatni potencjał),

który był potencjalnie bardziej atrakcyjnym miejscem wiązania dla atakującego nukleofilu.

UWAGI KOŃCOWE

Badania nad rodziną wiązań typu dziury σ lub π można zaliczyć do jednych z ważniejszych we współczesnej chemii, gdyż począwszy od wyjaśnienia genezy wiązania halogenowego i przedstawienia świata teorii dziury σ w burzliwym tempie zaczęły się pojawiać publikacje pokazujące nowe możliwości zastosowania wiedzy o tych oddziaływaniach, bądź wprowadzające kolejne typy wiązań oparte na tej teorii. Poza wiązaniem halogenowym również wiązania chalcogenowe, pnikogenowe, tetrelowe, trielowe i aerogenowe zyskały zainteresowanie społeczności naukowej. Wyniki będące efektem wieloletnich prac badaczy z dyscypliny chemii teoretycznej udowodniły, że reguły rządzące tworzeniem kompleksów wiązanych przez dziury σ i π są bardzo złożone i często wymagają wprowadzenia do rozważań takich czynników jak choćby deformacja podukładu będąca wynikiem procesu kompleksowania.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.F. Zhao, H.B. Shu, Z.H. Shen, H.M. Hu, J. Wang, X.S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 2139.
- [2] Y. Zhang, W.Z. Wang, Y.B. Wang, *Comput. Theor. Chem.*, 2019, **1147**, 8.
- [3] X. Yao, Y.R. Wang, X.Y. Lang, Y.F. Zhu, Q. Jiang, *Physica E*, 2019, **109**, 11.
- [4] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1003.
- [5] D.B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10638.
- [6] L.M. Azofra, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 3835.
- [7] S. Scheiner, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **405**, 213136.
- [8] S. Scheiner, M. Michalczyk, R. Wysokiński, W. Zierkiewicz, *Chem. Phys.*, 2020, **530**, 110590.
- [9] S. Scheiner, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, *Chem. Phys.*, 2019, **524**, 55.
- [10] J.M. Oliva-Enrich, I. Alkorta, J. Elguero, *Molecules*, 2020, **25**, 1042.
- [11] S.J. Grabowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 1824.
- [12] S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**.
- [13] S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 3606.
- [14] S. Scheiner, *Faraday Discuss*, 2017, **203**, 213.
- [15] B. Nepal, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2016, **17**, 836.
- [16] O.E. Kasende, A. Matondo, J.T. Muya, S. Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, 157.
- [17] F. Guthrie, *Journal Chemical Society*, 1863, **16**, 239.
- [18] I. Remsen, J.F. Norris, *American Chemistry Journal*, 1896, **18**, 90.
- [19] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y.G. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 305.
- [20] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291.
- [21] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, K.E. Riley, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2012, **18**, 541.
- [22] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748.
- [23] P. Politzer, J.S. Murray, *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, 2009, **238**.
- [24] P. Politzer, J.S. Murray, P. Lane, *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, **107**, 3046.
- [25] P. Politzer, J.S. Murray, M.C. Concha, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 643.

- [26] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2007, **107**, 2286.
- [27] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 1033.
- [28] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2007, **13**, 291.
- [29] A. Bundhun, P. Ramasami, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 2739.
- [30] P. Politzer, K.E. Riley, F.A. Bulat, J.S. Murray, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 998, 2.
- [31] P. Politzer, J.S. Murray, *Non-hydrogen-bonding Intramolecular Interactions: Important But Often Overlooked*, Springer, Amsterdam, 2012.
- [32] P. Politzer, J.S. Murray, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1114.
- [33] J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1598.
- [34] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2009, **15**, 723.
- [35] I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera, *Crystals*, 2020, **10**, 180.
- [36] A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, A.S. Novikov, V.Y. Kukushkin, *Crystengcomm*, 2019, **21**, 616.
- [37] J.R. Zhang, W.Z. Li, J.B. Cheng, Z.B. Liu, Q.Z. Li, *Rsc. Adv.*, 2018, **8**, 26580.
- [38] J. Echeverria, *Crystengcomm*, 2017, **19**, 6289.
- [39] A. Bauza, A. Frontera, T.J. Mooibroek, *Cryst. Growth. Des.*, 2016, **16**, 5520.
- [40] A. Bauza, T.J. Mooibroek, A. Frontera, *Chemphyschem*, 2015, **16**, 2496.
- [41] G.R. Desiraju, P. Shing Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure and Applied Chemistry*, 2013, **85**, 1711.
- [42] C.B. Aakeroy, D.L. Bryce, G. Desiraju, A. Frontera, A.C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Resnati, *Pure and Applied Chemistry*, 2019, **91**, 1889.
- [43] M. Solimannejad, V. Ramezani, C. Trujillo, I. Alkorta, G. Sanchez-Sanz, J. Elguero, *J. of Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 5199.
- [44] X.R. Zhao, H. Wang, W.J. Jin, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 5007.
- [45] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 959.
- [46] R. Wysokiński, M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 10336.
- [47] P. Politzer, J.S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 464.
- [48] F.A. Bulat, A. Toro-Labbe, T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2010, **16**, 1679.
- [49] J.S. Murray, P. Politzer, *Wires. Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 153.
- [50] P. Politzer, J.S. Murray, *Chemphyschem*, 2020, **21**, 579.
- [51] S. Scheiner, *J. Comput. Chem.*, 2018, **39**, 500.
- [52] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, *Chemphyschem*, 2017, **18**, 1569.
- [53] S.J. Grabowski, *Chemphyschem*, 2014, **15**, 2985.
- [54] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 3122.
- [55] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Molecules*, 2020, **25**, 635.
- [56] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**, 1416.
- [57] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8832.
- [58] M. Michalczyk, W. Zierkiewicz, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Molecules*, 2019, **24**, 3329.
- [59] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, R. Wysokiński, S. Scheiner, *Molecules*, 2019, **24**, 376.
- [60] W.B. Dong, B.B. Niu, S.F. Liu, J.B. Cheng, S.L. Liu, Q.Z. Li, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 627.
- [61] W.B. Dong, Y. Wang, J.B. Cheng, X. Yang, Q.Z. Li, *Mol. Phys.*, 2019, **117**, 251.
- [62] A. Franconetti, A. Frontera, *Chem.-Eur. J.*, 2019, **25**, 6007.
- [63] S.J. Grabowski, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1141.
- [64] S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, **714**, 61.
- [65] L.J. Wang, X.Y. Li, Y.L. Zeng, L.P. Meng, X.Y. Zhang, *Struct. Chem.*, 2019, **30**, 1301.
- [66] J.R. Zhang, Q.Z. Hu, Q.Z. Li, S. Scheiner, S.F. Liu, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2019, **119**, e25910.
- [67] J. Fanfrik, W. Zierkiewicz, P. Svec, Z. Ruzickova, J. Rezac, M. Michalczyk, A. Ruzicka, D. Michalska, P. Hobza, *J. Mol. Model.*, 2017, **23**, 328.
- [68] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, R. Wysokiński, S. Scheiner, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 152.

- [69] R. Wysokinski, W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 2046.
- [70] H.Y. Xu, W. Wang, J.W. Zou, *Acta Chim. Sinica*, 2013, **71**, 1175.
- [71] L.Y. Guan, Y.R. Mo, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 8911.
- [72] R. Lo, P. Svec, Z. Ruzickova, A. Ruzicka, P. Hobza, *Chem. Commun. (Camb)*, 2016, **52**, 3500.
- [73] J.Q. Zhu, S.W. Cao, W. Wang, X.L. Xu, H.Y. Xu, *Iop. C Ser. Earth Env.*, 2017, **63**, 012027.
- [74] S. Scheiner, J. Lu, *Chemistry*, 2018, **24**, 8167.
- [75] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward, *Acta Crystallogr B*, 2016, **72**, 171.
- [76] S.C. James, N.C. Norman, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1999, **16**, 2837.
- [77] J. Vrana, R. Jambor, A. Ruzicka, A. Lycka, F. De Proft, L. Dostal, *J Organomet Chem.*, 2013, **723**, 10.
- [78] W. Zierkiewicz, R. Wysokinski, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 20829.
- [79] K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 10121.
- [80] I. Alkorta, J. Elguero, J.E. Del Bene, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 1886.
- [81] K. Kriz, J. Fanfrlik, M. Lepsik, *Chemphyschem*, 2018, **19**, 2540.
- [82] W. Zierkiewicz, J. Fanfrlik, M. Michalczyk, D. Michalska, P. Hobza, *Chem. Phys.*, 2018, **500**, 37.
- [83] A. Borissov, I. Marques, J.Y.C. Lim, V. Felix, M.D. Smith, P.D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 4119.
- [84] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.*, 2019, **721**, 86.
- [85] K. Mahjoubi, B. Mehnen, R. Linguerra, M. Hochlaf, H. Mouhib, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1177.
- [86] P. Scilabra, J.S. Murray, G. Terraneo, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 1149.
- [87] S.P. Thomas, V. Kumar, K. Alhameedi, T.N.G. Row, *Chem.-Eur. J.*, 2019, **25**, 3591.
- [88] L. Vogel, P. Wonner, S.M. Huber, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2019, **58**, 1880.
- [89] N. Yan, S.H. Huo, X.Y. Li, Y.L. Zeng, L.P. Meng, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 19.
- [90] J.Y.C. Lim, I. Marques, A.L. Thompson, K.E. Christensen, V. Felix, P.D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 3122.
- [91] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2478.
- [92] C.B. Aakeroy, P.D. Beer, N.K. Beyeh, L. Brammer, M. Branca, D.L. Bryce, J.E. Del Bene, A.J. Edwards, M. Erdelyi, C. Esterhuysen, M. Fourmigue, P. Kennepohl, L.M. Lee, M.E.G. Mosquera, J.S. Murray, C.L. Mustoe, W.T. Pennington, P. Politzer, K.E. Riley, S.V. Rosokha, S. Scheiner, M.S. Taylor, S. Tsuzuki, I. Vargas-Baca, Y. Xu, *Faraday Discussions*, 2017, **203**, 347.
- [93] A. Bauza, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 12936.
- [94] L. Brammer, *Faraday Discussions*, 2017, **203**, 485.
- [95] G. Cavallo, J.S. Murray, P. Politzer, T. Pilati, M. Ursini, G. Resnati, *Lucrj.*, 2017, **4**, 411.
- [96] P.J. Costa, *Phys. Sci. Rev.*, 2017, **2**, 20170136.
- [97] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, *Molecules*, 2017, **22**, 1955.
- [98] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, G. Sanchez-Sanz, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 1362.
- [99] R. Nunes, P.J. Costa, *Chem.-Asian J.*, 2017, **12**, 586.
- [100] J. Řezáč, A. de la Lande, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 791.
- [101] S. Scheiner, *Molecules*, 2017, **22**, 1634.
- [102] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, *Theor. Chem. Acc.*, 2017, **136**, 125.
- [103] S.J. Ang, A.M. Mak, M.W. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 26463.
- [104] S. Benz, A.I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2018, **57**, 5408.
- [105] W. Dong, Q. Li, S. Scheiner, *Molecules*, 2018, **23**, 1.

- [106] J.F. Gonthier, J. Thirman, M. Head-Gordon, *Chimia*, 2018, **72**, 193.
- [107] A.P. Orlova, P.G. Jasien, *Comput. Theor. Chem.*, 2018, **1139**, 63.
- [108] D. Sutradhar, A.K. Chandra, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2018, **118**, e25511.
- [109] D. Cesario, M. Fortino, T. Marino, F. Nunzi, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 944.
- [110] J. Heidrich, L.E. Sperl, F.M. Boeckler, *Front Chem.*, 2019, **7**, 9.
- [111] M.C. Hou, Q.Z. Li, S. Scheiner, *Chemphyschem*, 2019, **20**, 1978.
- [112] A.K.A. Jaini, L.B. Hughes, M.M. Kitimet, K.J. Ulep, M.C. Leopold, C.A. Parish, *Acs. Sensors*, 2019, **4**, 389.
- [113] M.A. Kryukova, A.V. Sapegin, A.S. Novikov, M. Krasavin, D.M. Ivanov, *Z Krist-Cryst. Mater.*, 2019, **234**, 101.
- [114] M.L. Kuznetsov, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2019, **119**, e25869.
- [115] A. Lange, J. Heidrich, M.O. Zimmermann, T.E. Exner, F.M. Boeckler, *J. Chem. Inf. Model.*, 2019, **59**, 885.
- [116] A.C. Percy, K.A. Mason, M.S. E-Shell, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1363.
- [117] S. Scheiner, *Crystengcomm.*, 2019, **21**, 2875.
- [118] Sushila, P. Venugopalan, R. Kataria, D.K. Das, A. Chaudhary, R. Patra, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 942.
- [119] O.I. Titov, D.A. Shulga, V.A. Palyulin, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2019, **15**, 1159.
- [120] P.R. Varadwaj, A. Varadwaj, H.M. Marques, *Inorganics*, 2019, **7**, 40.
- [121] Z.D. Zhu, G.M. Wang, Z.J. Xu, Z.Q. Chen, J.A. Wang, J.Y. Shi, W.L. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 15106.
- [122] A. Bauzá, A. Frontera, *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**, 7340.
- [123] A. Bauza, A. Frontera, *Chemphyschem*, 2015, **16**, 3625.
- [124] A. Bauza, A. Frontera, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 24748.
- [125] M.D. Esrafil, E. Vessally, *Mol Phys*, 2016, **114**, 3265.
- [126] M. Gao, J. Cheng, W. Li, B. Xiao, Q. Li, *Chem. Phys. Lett.*, 2016, **651**, 50.
- [127] M.D. Esrafil, F. Mohammadian-Sabet, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, **667**, 337.
- [128] M.D. Esrafil, S. Qasemsolb, *Struct. Chem.*, 2017, **28**, 1255.
- [129] A. Frontera, A. Bauza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 30063.
- [130] W. Zierkiewicz, M. Michalczyk, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 4676.

Praca wpłynęła do Redakcji 8 maja 2020 r.