

**EFEKT KOOPERATYWNOŚCI ODDZIAŁYWAŃ
NIEKOWALENCYJNYCH W WYBRANYCH
UKŁADACH MOLEKULARNYCH
STABILIZOWANYCH WIĄZANIAM WODOROWYMI
I HALOGENOWYMI**

COOPERATIVITY EFFECT IN NONCOVALENT
INTERACTIONS OF SELECTED MOLECULAR
COMPLEXES STABILISED BY HYDROGEN
AND HALOGEN BONDS

**Małgorzata Domagała, Justyna Dominikowska,
Marcin Palusiak***

*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*

**e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl*

Abstract
Wprowadzenie
Dyskusja
Podsumowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr Małgorzata Domagała ukończyła studia chemiczne na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Swoją dotychczasową działalność naukową i zawodową związała z uczelnią macierzystą, w której w 2007 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Jej główne zainteresowania naukowe skupiają się wokół niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym i w fazie gazowej. Metodyka prowadzonych badań oparta jest na obliczeniach kwantowo-mechanicznych i dyfrakcji rentgenowskiej.



 <https://orcid.org/0000-0003-0077-7728>

Dr Justyna Dominikowska jest absolwentką Międzywydziałowych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych na Uniwersytecie Łódzkim. Ukończyła studia doktorskie na Wydziale Chemii UŁ, promotorem jej rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. Marcin Palusiak. Obecnie jest zatrudniona w Zakładzie Chemii Teoretycznej i Strukturalnej Wydziału Chemii UŁ. W kręgu jej zainteresowań naukowych znajdują się przede wszystkim aromatyczność oraz wiązanie halogenowe. W swoich badaniach posługuje się metodami chemii obliczeniowej.



 <https://orcid.org/0000-0003-4150-0506>

Marcin Palusiak ukończył studia magisterskie w marcu 2001 roku. W roku 2005 obronił pracę doktorską, a w cztery lata później złożył rozprawę habilitacyjną, uzyskując stopień naukowy doktora habilitowanego w dziedzinie fizycznej chemii organicznej w marcu 2010 roku. W roku 2018 Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej nadał mu tytuł naukowy profesora nauk chemicznych. Zajmuje się badaniami nad słabymi oddziaływaniami, w szczególności wiązaniem wodorowym i halogenowym, aromatycznością, efektem podstawnikowym, ogólnie zależnością między strukturą cząsteczkową, a właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi związków chemicznych. W badaniach wykorzystuje metody krystalografii rentgenowskiej oraz modelowanie kwantowo-chemiczne.



 <https://orcid.org/0000-0002-0032-0878>

ABSTRACT

Among various so-called weak interactions, a halogen bond [8 and references therein] is currently probably one of more explored by researchers. This is due to the fact that it has several properties in common with the hydrogen bonding, and thus, similarly as already well characterised H-bond, it may have a crucial role in different physical, chemical, and biological processes. This bond is formed due to stabilising interactions between a region of positive charge located on a surface of the halogen atom and the other atomic center possessing the electron charge surplus (e.g. a lone pair) [8]. The region of positive charge appears on the halogen atom surface due to deformation of its electron cloud resulting in its ellipsoidal shape with the short axis opposite the covalent bond and the long axis in the perpendicular direction [11]. This results in a particular distribution of local charges on the atomic surface, as shown in Figure 1. As a consequence the halogen atom may exhibit a dual character, acting as either electron charge donor or acceptor, depending on the type of interaction and the direction of the appearing interactomic contact. A good example of such situation is shown in Figure 2. Thus, one may consider the situation when two interactions are formed simultaneously and the halogen atom acts as an electron charge donor and acceptor at the same time. For such situation the synergism of both interactions may strengthen complexation. In order to analyze that case, various representative complexes were investigated [13, 17, 18, 20, 21] by means of many-body interaction approach [5, 6]. In general, it appears that as distinct to hydrogen bond [2–4], the synergism is rather weak, with some exceptions for iodine atom due to stronger halogen bonds formed by that atomic centre [13, 17, 18]. In the case of halo-amine tetramers [21] the additional stabilising effect derived from back bonding of π type was found – for the first time for a halogen bond.

Keywords: halogen bond, hydrogen bond, interaction energy, cooperativity effect, molecular modelling

Słowa kluczowe: wiązanie halogenowe, wiązanie wodorowe, energia oddziaływania, efekt kooperatywny, modelowanie molekularne

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

DNA	– kwas deoksyrybonukleinowy
MP2	– rachunek zaburzeń Mollera Plesseta rzędu drugiego
BSSE	– błąd superpozycji bazy
QTAIM	– teoria kwantowa atomów w cząsteczkach
BCP	– punkt krytyczny wiązania
EDA	– analiza bazująca na dekompozycji energii oddziaływania

WPROWADZENIE

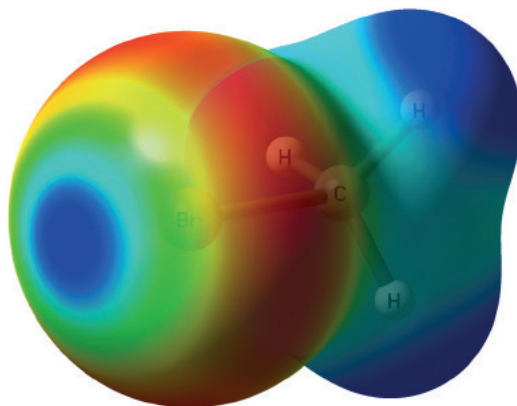
Chyba większość z nas zna przygodę Lemuela Guliwera [1], który to, jako rozbitek wyrzucony przez morze na brzeg kraju Liliputów, po odzyskaniu przytomności nie może powstać, bowiem mieszkańcy tej krainy, o zaledwie piętnastocentymetrowym wzroście, przywiązali go do ziemi setkami cienkich (z punktu widzenia Guliwera) lin. Oczywiście żadna z tych lin z osobna nie powstrzymałaby Lemuela Guliwera przed poderwaniem się na nogi. Jednak ich ilość i rozmieszczenie spowodowały, że dopiero zapewnienie o pokojowych zamiarach nakłoniło mieszkańców Liliputii do uwolnienia rozbitka. Czy ta historyjka może stanowić alegorię świata chemii? Otóż jak najbardziej tak!

Oddziaływania międzycząsteczkowe, często określane mianem „słabych”, czy „niekowalencyjnych”, dla podkreślenia ich odmiennego charakteru od silnych oddziaływań wiążących atomy w cząsteczki (np. wiązań kowalencyjnych) leżą w sferze zainteresowań wielu badaczy z uwagi na szczególną rolę w przyrodzie, wynikającą właśnie z tego faktu, że są one relatywnie słabe. Dzięki temu nawet relatywnie niewielka ilość energii dostarczona do układu pozwala na rozerwanie i reorganizację kompleksów utworzonych w wyniku oddziaływań słabych. Z drugiej jednak strony ilość i architektura takich oddziaływań prowadzi do utworzenia trwałych w danych warunkach struktur, wspomniawszy jako przykład choćby strukturę kryształu lodu, czy drugorzędową strukturę helisy DNA. Siła oddziaływań słabych tkwi w ich ilości i przestrzennej organizacji.

Jednoczesne wystąpienie np. kilku wiązań wodorowych prowadzi do wzajemnego wspomagania, synergizmu, który objawia się większą energią wiążącą cząsteczki w kompleks, niż wynikałoby to z obecności każdego z tych oddziaływań z osobna. Doskonałą ilustracją tego efektu, który w dalszej części pracy będziemy nazywali efektem kooperatywności, jest seria prac Sotirisa S. Xantheasa [2–4]. Xantheas zastosował podejście określane mianem teorii oddziaływań wielociałowych [5, 6] i wykazał w sposób jawny, że w skończonych klastrach cząsteczek wody wkład do energii oddziaływania wynikający z kooperatywności wiązań wodorowych może stanowić nawet 40% energii oddziaływania stabilizującego te kompleksy. Zatem kooperatywność oddziaływań słabych może być kluczowa w kontekście tworzenia się kompleksów większej ilości molekuł. Co warto podkreślić, podejście wielociałowe, stanowiące rozwinięcie metody supermolekularnej wyznaczania energii oddziaływań międzycząsteczkowych, dostarcza w sposób jawny informację o tym efekcie.

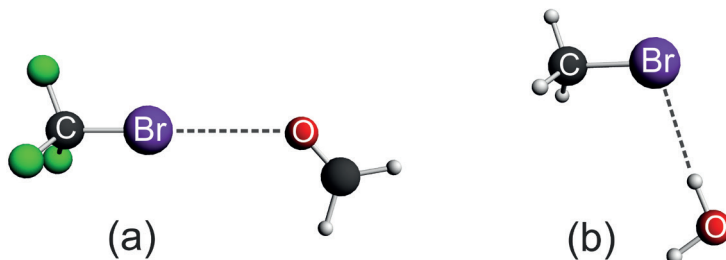
Chyba najlepiej zbadanym specyficznym wiązaniem słabym jest wiązanie wodorowe [7]. Jednak, obok wiązania wodorowego, niemal równie intensywnie badane jest wiązanie halogenowe [8], posiadające wiele cech wspólnych z wiązaniem wodorowym. Jest kierunkowe i ma zbliżoną moc [9]. Uważa się, że wiązanie halogenowe powstaje w wyniku anizotropowego rozkładu ładunku elektronowego w przestrzeni walencyjnej atomów (głównie cięższych) fluorowców związanych kowalencyjnie z innymi centrami atomowymi. W konsekwencji tego szczególnego rozkładu gęstości

elektronowej atomów fluorowców na powierzchni tych atomów powstają obszary o cząstkowym ładunku dodatnim (w opozycji do wiązania kowalencyjnego) oraz cząstkowym ładunku ujemnym (w obwiedni atomu halogenowca). Taki cząstkowy ładunek dodatni może efektywnie oddziaływać z innym centrum atomowym posiadającym nadmiar ładunku elektronowego, w konsekwencji tworząc wiązanie halogenowe. Rysunek 1 przedstawia rozkład potencjału elektrostatycznego w cząsteczce bromometanu. Na powierzchni atomu Br widać lokalny nadmiar ładunku dodatniego (kolor niebieski) w wyniku przesunięcia gęstości elektronowej w kierunku obwiedni tego atomu (kolor czerwony).



Rysunek 1. Rozkład potencjału elektrostatycznego w cząsteczce bromometanu
Figure 1. Electrostatic potential in CH_3Br molecule

To zasugerowało badaczom elektrostatyczny charakter tego oddziaływania, jednak jak wynika z bliższych obserwacji, charakter tego wiązania jest bardziej złożony [9, 10]. Jak już wspomniano, konsekwencją anizotropowego rozkładu gęstości elektronowej atomu chlorowca jest nie tylko obszar deficytu ładunku elektronowego w opozycji do wiązania kowalencyjnego, ale także obszar nadmiaru tego ładunku [11]. Tu pojawia się dwojaki charakter atomów fluorowców, które w zależności od kierunku, mogą pełnić rolę kwasu lub zasady Lewisa [9, 12, 13]. Dobrą ilustracją tej sytuacji jest wiązanie wodorowe i halogenowe tworzone przez atom chloru w chlometanie. W jednym przypadku atom chloru jest donorem ładunku elektronowego (akceptorem protonu w mostku wodorowym), a w drugim akceptorem tego ładunku. Tu nasuwa się pytanie, które jest kluczowe w kontekście tego artykułu; czy może zaistnieć sytuacja, w której ten sam atom chlorowca bierze udział w tworzeniu obu tych oddziaływań jednocześnie, a konsekwencją tego pytania jest następane; czy w takim przypadku obecność obu oddziaływań będzie owocowała wystąpieniem efektów kooperatywnych?



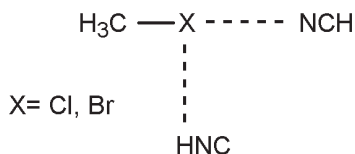
Rysunek 2. Wiązanie halogenowe w kompleksie $F_3C-Br\dots OCH_2$, (a), oraz wiązanie wodorowe w kompleksie $H_3C-Br\dots H_2O$, (b). Atom bromu w pierwszym przypadku pełni rolę akceptora ładunku elektronowego, a w drugim jego donora

Figure 2. The halogen-bonded complex of $F_3C-Br\dots OCH_2$, (a), and H-bonded complex of $H_3C-Br\dots H_2O$, (b). The Br atom acts as an electron accepting and donating centre, respectively

Przedstawiając czytającemu ten bardzo subiektywny przegląd literatury postaramy się choć w części odpowiedzieć na powyższe pytania.

DYSKUSJA

W pracy [13] przedstawiono badania, w których atom fluorowca, przyłączony do atomu węgla opisanego hybrydyzacją sp^3 , pełni podwójną rolę zarówno kwasu jak i zasady Lewisa. Atom ten uczestniczy równocześnie w tworzeniu wiązania halogenowego i wodorowego. Jako cząsteczki oddziałujące z CH_3X (1), (gdzie $X=Cl, Br$) autorzy wybrali kwas izocyjanowodorowy HNC (2) i kwas cyjanowodorowy HCN (3) aby wyeliminować tworzenie się dodatkowych oddziaływań w badanym układzie (Schemat 1).



Schemat 1. Schemat badanych układów modelowych
Scheme 1. Scheme of the investigated model systems

Wstępne badania pokazały jednak, że między cząsteczkami kwasów cyjanowych powstaje dodatkowe wiązanie pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN.

Optymalizacja geometrii badanych układów wykonana została z wykorzystaniem trzech wariantów metody MP2, różniących się czasem obliczeniowym, który rośnie w szeregu $RI-MP2 < MP2(FC) < MP2(full)$. Ponadto, dla każdego wariantu metody MP2 obliczenia prowadzone były z poprawką (CP) i bez poprawki na błąd superpozycji bazy (BSSE). Do obliczeń z poprawką CP na błąd superpozycji bazy użyto bazy aug-cc-pVTZ, a układ podzielony został na trzy fragmenty, odpowiadające monomerom 1, 2 i 3. Do wyznaczenia energii oddziaływania zastosowano

pojęcie wielociałowe. W metodzie tej całkowita energia oddziaływania w kompleksie definiowana jest jako suma:

$$E_{int} = E_{int}[2] + E_{int}[3] \quad (1.1)$$

gdzie pierwszy składnik oznacza dwuciałowy wkład addytywny a drugi – trójciałowy nieaddytywny wkład do energii oddziaływania. Wspomniane wkłady wyrażone są wzorami:

$$E_{int}^{SM}[2] = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 (E(i,j) - E(i) - E(j)) \quad (1.2)$$

$$E_{int}^{SM}[3] = E(1,2,3) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 E(i,j) + \sum_{i=1}^3 E(i) \quad (1.3)$$

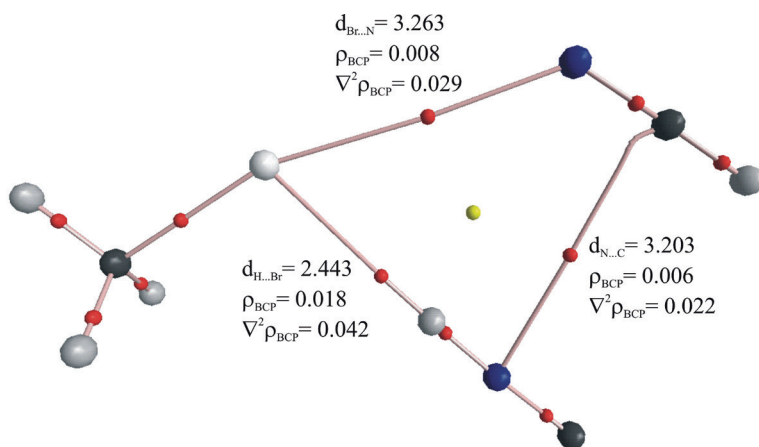
gdzie $E(1,2,3)$, $E(i,j)$, and $E(i)$ reprezentują odpowiednio energie trimeru, dimeru i monomeru. Dimery i monomery mają taką samą geometrię jak w trimerze. Podstawiając równania (1.2) i (1.3) do równania (1.1) otrzymujemy dobrze znany wzór (1.4), w którym energia oddziaływania obliczona jest jako różnica energii kompleksu i monomerów:

$$E_{int}^{SM} = E(1,2,3) - \sum_{i=1}^3 E(i) \quad (1.4)$$

Kompleksy wzmiankowane powyżej wykazują strukturę pierścieniową (Rys. 3, Monomery 2 i 3 oraz atomy C1, H4 i X5 z monomeru 1 leżą w jednej płaszczyźnie. Można by się spodziewać, że kąt pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym będzie bliski 90°, jednak dodatkowe oddziaływanie obecne pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN powoduje, że kąt ten ma wartości bliskie 60°. Odległość proton – atom fluorowca w mostku wodorowym jest znacznie krótsza od sumy promieni van der Waalsa (3,0 Å dla układu z Cl i 3,15 Å dla układu z Br) podczas gdy odległość atom fluorowca – atom azotu w mostku halogenowym jest tylko nieznacznie mniejsza (3,3 Å dla układu z Cl i 3,45 Å dla układu z Br). Ze strukturalnego punktu widzenia może to wskazywać na wzmocnienie wiązania wodorowego dzięki obecności wiązania halogenowego, co potwierdzają również wartości energii oddziaływania. Dla obu kompleksów całkowita energia oddziaływania jest bardzo podobna (bez względu na metodę) i wynosi ok. -8 kcal/mol. Dla każdej pary fragmentów w analizowanych trimerach oddziaływania są przyciągające. Interesujący jest fakt, że ze wszystkich trzech oddziałujących par fragmentów, najsłabsze jest oddziaływanie halogenowe. Wiązanie wodorowe dominuje nad pozostałymi, energia wiążąca tego oddziaływania wynosi od -4 do -4,5 kcal/mol odpowiednio dla układów z Br i Cl. Taki wynik wydaje się być inny w porównaniu z wcześniejszymi badaniami, w których wiązanie halogenowe miało moc porównywalną z mocą wiązania wodorowego [14, 15]. Różnice te wynikają jednak z faktu, że w tym przypadku atom fluorowca przyłączony jest do atomu węgla, a nie do innego atomu fluorowca. Ponadto, cząsteczka HCN jest słabszą zasadą Lewisa niż odpowiadające jej cząsteczki we wspomnianych

wcześniej badaniach. Porównując wpływ atomu fluorowca na zdolność tworzenia się różnych oddziaływań należy podkreślić, że cząsteczka CH_3Cl jest relatywnie bardziej efektywną zasadą Lewisa (lub mniej efektywnym kwasem Lewisa), gdyż atom chloru tworzy silniejsze wiązania wodorowe niż atom bromu. I odwrotnie, cząsteczka CH_3Br jest relatywnie słabszą zasadą Lewisa (lub bardziej efektywnym kwasem Lewisa), gdyż brom tworzy silniejsze wiązania halogenowe niż atom chloru. Jest to zgodne z ogólną wiedzą na temat wiązań wodorowych i halogenowych. Właściwości protonoakceptorowe atomu fluorowca wzrastają wraz ze zmniejszeniem się rozmiaru tego atomu. Najbardziej efektywnym akceptorem protonu w tej grupie jest atom fluoru. Zdolność tworzenia wiązania fluorowca rośnie ze wzrostem rozmiaru atomu fluorowca co jest związane z anizotropią rozkładu gęstości elektronowej atomu fluorowca.

Ujemne wartości trójciałowego nieaddytywnego wkładu do energii oddziaływania E_{int} [3] (zdefiniowanego równaniem 1.3) świadczą o wzajemnej kooperacji pomiędzy oddziałującymi fragmentami, co wpływa na stabilizację badanych kompleksów. Efekt ten jest niewielki, wynosi tylko ok. 1% całkowitej energii oddziaływania dla kompleksu z Cl oraz 2% dla kompleksu z Br. Niewiele większy efekt kooperatywny dla kompleksu z atomem bromu wynika z faktu, że anizotropia rozkładu gęstości elektronowej na atomie Br (brom jest większy, bardziej polaryzowany) jest efektywniejsza niż w przypadku atomu chloru.



Rysunek 3. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką CH_3Br pokazujący rozmieszczenie oddziałujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry strukturalne i gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

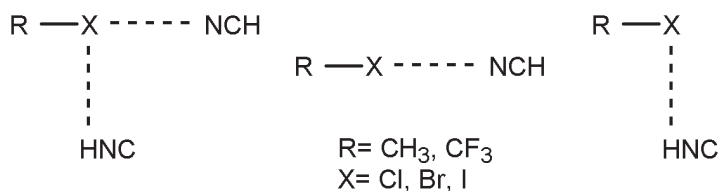
Figure 3. A molecular graph of CH_3Br complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic structural parameters and those of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

Analiza rozkładu gęstości elektronowej z wykorzystaniem kwantowej teorii „Atomów w cząsteczkach” (QTAIM) Richarda Badera wykazała, że parametry gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań (BCP) są raczej typowe [16],

dotądnie wartości laplasjanu są charakterystyczne dla oddziaływań zamkniętopowłokowych. Analiza potwierdziła, że dodatkowe oddziaływanie między cząsteczkami HNC i HCN istnieje, a, choć jego energia jest porównywalna z energią wiązania wodorowego i zdecydowanie przewyższa moc wiązania halogenowego, to wartości parametrów gęstości elektronowej i jej laplasjanu zmierzone w BCP wiązania między HNC i HCN są podobne do tych zmierzonych w BCP wiązania halogenowego. Może to świadczyć o elektrostatycznej naturze tego oddziaływania.

Analiza QTAIM wykazała również, że przeniesienie ładunku między fragmentami w dimerach jest mniejsze niż w trimerach, co potwierdza istnienie efektu kooperatywnego pomiędzy oddziałującymi fragmentami. Cząsteczka HNC zachowuje się zawsze jako kwas Lewisa, a cząsteczka HCN jak zasada Lewisa. Cząsteczki CH_3X wykazują podwójny charakter, jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Największe przeniesienie ładunku występuje między fragmentami połączonymi mostkiem wodorowym a praktycznie nie zachodzi pomiędzy monomerami HNC i HCN.

W celu wyeliminowania oddziaływania pomiędzy molekułami HNC i HCN wykonano ponownie obliczenia dla wcześniej opisanych układów, jednak z zablokowanym kątem 90° pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym [17]. W tych badaniach cząsteczki CH_3X i CF_3X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oddziaływały ponownie z HNC i HCN (Schemat 2).



Schemat 2. Schemat badanych układów modelowych, trimerów i dimerów
Scheme 2. Scheme of the investigated model systems, trimers and dimers

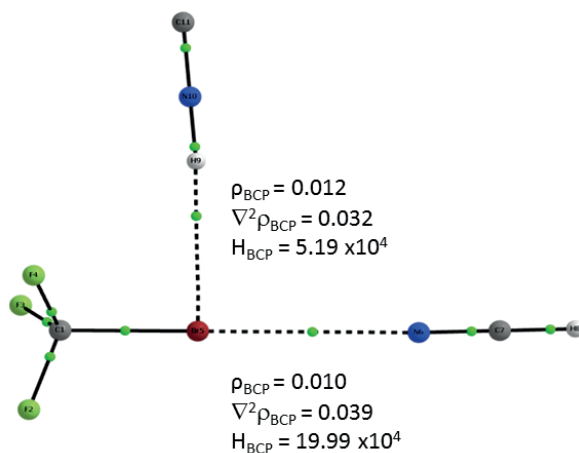
Po wymuszeniu geometrii podczas optymalizacji na poziomach $\omega\text{-B97XD/aug-cc-pVTZ}$ dla układów z chlorem i bromem oraz $\omega\text{-B97XD/Def2-TZVP}$ dla kompleksów z jodem, wiązanie halogenowe stało się bardziej liniowe i bardziej preferowane w kompleksie niż oddziaływanie między HNC i HCN. W pracy tej dokonano analizy zarówno dimerów jak i trimerów zawierających opisane wcześniej oddziaływania niekwalencyjne.

Rozpatrując dimery, stwierdzono, że w przypadku kompleksów zawierających CH_3X siła wiązań wodorowych maleje wraz ze wzrostem rozmiaru atomu fluorowca (najsilniejsze wiązanie wodorowe tworzy się w dimerach z CH_3Cl). Tego typu zależność nie jest oczywista w przypadku kompleksów z CF_3X , obecność atomów fluoru obniża zasadowość atomu fluorowca X na tyle efektywnie, że moc wiązania wodorowego w kompleksach z CF_3X jest mniejsza niż połowa mocy odpowiadających im wiązań w kompleksach z CH_3X . Przeciwny trend jest zauważalny dla kompleksów z

wiązaniem halogenowym. Atomy fluoru zwiększają kwasowość CF_3X , co zwiększa moc wiązań halogenowych (najsilniejsze wiązanie halogenowej występuje w układach z CF_3I).

Warto wspomnieć, że dla układów z najsilniejszymi wiązaniami wodorowymi (dla kompleksów z CH_3X) odległości w mostkach wodorowych są najkrótsze, ale układy te nie są liniowe. Jest to prawdopodobnie wynik słabych oddziaływań pomiędzy częściowymi momentami dipolowymi w kompleksach. Jednakże analiza QTAIM wykazała, że żadne dodatkowe ścieżki wiązań nie pojawiają się w badanych dimerach. Wartości parametrów QTAIM potwierdzają obserwacje wynikające z analizy parametrów energetycznych. Im wyższe energie oddziaływania tym wyższe wartości gęstości elektronowej w BCP. Dodatkowo wartości laplasjanu i całkowitej energii gęstości elektronowej wskazują na zamkniętopowłokowy charakter oddziaływań o średniej mocy.

W przypadku badanych trimerów, geometria układów jest bardzo podobna do opisanej we wcześniejszych artykułach. Cząsteczki HNC i HCN oraz atomy C1 i X5 leżą w jednej płaszczyźnie, a wymuszenie kąta 90° pomiędzy wiązaniami wodorowym i halogenowym spowodowało wyeliminowanie dodatkowego oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN. Odległości $H\cdots X$ w mostku wodorowym są krótsze dla kompleksów z grupą metylową, a w przypadku kompleksów z grupą trifluorometylową najkrótsze są odległości $X\cdots N$ w mostku halogenowym, czego można było się spodziewać. Rysunek 4 przedstawia graf molekularny z rozmieszczeniem oddziałujących ze sobą fragmentów (monomerów).



Rysunek 4. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką CF_3Br pokazujący rozmieszczenie oddziałujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

Figure 4. A molecular graph of CF_3Br -complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic parameters of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

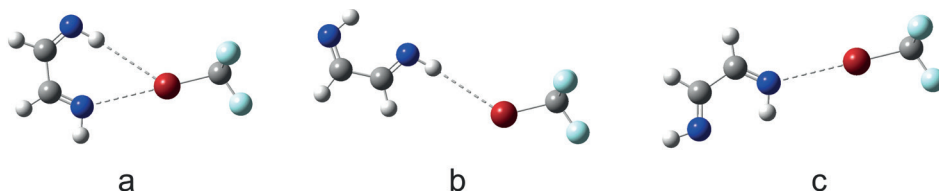
Widać, że nie ma ścieżki wiązania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN, co według teorii QTAIM oznacza brak wiązania chemicznego między nimi. Parametry gęstości elektronowej są raczej typowe, dodatnie wartości laplasjanu wskazują na oddziaływania zamkniętopowłokowe. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach analiza QTAIM przeniesienia ładunku wykazała, że cząsteczka HNC zachowuje się zawsze jak kwas Lewisa, a cząsteczka HCN jak zasada Lewisa. Cząsteczki CH_3X i CF_3X wykazują podwójny charakter jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Największe przeniesienie ładunku występuje między fragmentami połączonymi mostkiem wodorowym i nie zachodzi pomiędzy monomerami HNC i HCN, choć jednak oddziaływanie takie istnieje. Analizując energie oddziaływania zauważyć można, że całkowita energia oddziaływania dla kompleksów z CH_3X wynosi $-5,68$ dla CH_3Br i $-5,36$ kcal/mol CH_3Cl , a dla kompleksów z CF_3X jest równa ok. -4 kcal/mol. Wartości te są niższe niż stwierdzone we wcześniejszych badaniach (-8 kcal/mol) [13]. Wynika to z faktu, że badane układy nie znajdują się w swoich stanach równowagowych, gdyż jedno z oddziaływań zostało zablokowane. Podobnie jak wcześniej, zauważono że dla każdej pary fragmentów w analizowanych trimerach oddziaływania są przyciągające. W kompleksach zawierających cząsteczkę CH_3X wiązania wodorowe dominują nad oddziaływaniami halogenowymi. Wyłączając kompleksy z cząsteczkami CF_3Br i CF_3I , w badanych układach najsłabsze jest oddziaływanie halogenowe. Dla kompleksów z jodem wiązania halogenowe dominują nad wodorowymi. Porównując otrzymane wartości energii dla fragmentów z wiązaniem wodorowym i halogenowym w analizowanych trimerach z wynikami zgromadzonymi w poprzedniej pracy [13] zauważyć można, że są one podobne. Obecność wyciągającej elektrony grupy $-\text{CF}_3$, przyłączonej do atomu fluorowca, zwiększa moc oddziaływań halogenowych i zmniejsza moc wiązań wodorowych, co zostało już zauważone przy analizie parametrów strukturalnych. Energia oddziaływań wodorowych i halogenowych pomiędzy odpowiednimi fragmentami w badanych trimerach ma systematycznie niższe wartości niż energia badanych wcześniej dimerów. W obu przypadkach parametr energetyczny odpowiada oddziaływaniu pomiędzy dwiema cząsteczkami, jednak w przypadku trimerów mamy do czynienia z trzecią cząsteczką, której obecność wpływa na geometrię rozważanego dimeru.

Interesujący jest fakt, że pomimo iż teoria QTAIM nie wykazała istnienia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN, to odpowiadający temu oddziaływaniu dwuciałowy wkład w całkowitą energię oddziaływania jest ujemny i o znaczącej wartości w porównaniu z pozostałymi dwoma wkładami. Energia tego oddziaływania jest niższa od energii wiązań wodorowych, ale wyższa od energii wiązania halogenowego. Dla układów z atomem chloru energia ta jest nieco wyższa niż dla układów z bromem, co może być spowodowane mniejszą odległością między tymi fragmentami w badanych kompleksach.

Na uwagę zasługuje brak kooperatywności pomiędzy oddziaływaniami wodorowymi i halogenowymi w badanych układach. Wyjątkiem są kompleksy CF_3Br i CF_3I , dla których nieaddytywny trójciałowy wkład do energii oddziaływania przy-

muje wartości ujemne. W przypadku CF_3I wkład ten ma wartość ok. 5% całkowitej energii oddziaływania, można więc mówić o niewielkim efekcie kooperatywnym. Trudno też mówić o efekcie antykooperatywnym dla pozostałych układów, bo choć wkład nieaddytywny ma wartość dodatnią, to jednak bardzo niewielką.

Badając oddziaływania między dwoma fragmentami w układach trójciałowych, żadnego z nich nie można wykluczyć, bo wzajemnie na siebie wpływają. W tej samej pracy [17] przedstawiono model dwuciałowy, w którym występuje zarówno wiązanie wodorowe jak i halogenowe. Możliwe jest jednak wyeliminowanie jednego z oddziaływań i oszacowanie energii oddziaływania metodą supermolekularną. Pozwala to na stwierdzenie w sposób niebezpośredni czy zachodzi kooperacja między tymi oddziaływaniami.



Rysunek 5. Badane dimery z 1,4-diazabutadienem
Figure 5. Investigated dimers with 1,4-diazabutadiene

Na Rysunku 5a przedstawiony jest w pełni zoptymalizowany kompleks stabilizowany przez wiązanie wodorowe i halogenowe, w którym cząsteczka CH_3X lub CF_3X (gdzie $\text{X}=\text{Cl}$, Br i I) oddziałuje z cząsteczką 1,4-diazabutadienu. Następnie model ten został przekształcony poprzez obrót odpowiednich fragmentów cząsteczki 1,4-diazabutadienu w dwa analogiczne układy, w których występuje tylko jedno z rozważanych oddziaływań (Rys. 5b i 5c).

Tabela 1. Energia oddziaływania [kcal/mol] obliczona na poziomie ω -B97XD/aug-cc-pVTZ dla kompleksów z chlorem i bromem oraz na poziomie ω -B97XD/Def2-TZVP dla kompleksów z jodem
Table 1. Interaction energy [kcal/mol] obtained at the ω -B97XD/aug-cc-pVTZ level for chlorine and bromine complexes and at ω -B97XD/Def2-TZVP level for iodine complexes

	CF_3Cl	CF_3Br	CF_3I	CH_3Br	CH_3I
$E_{\text{int}}^{\text{H-bond}}$	-0,10	-0,70	0,12	-1,43	-1,08
$E_{\text{int}}^{\text{X-bond}}$	-1,78	-3,07	-5,09	-0,72	-2,37
$E_{\text{int}}^{\#}$	0,28	1,05	0,57	0,60	0,70
E_{int}	-1,60	-2,72	-4,40	-1,55	-2,75

#- wkład nieaddytywny

W Tabeli 1 podano energię oddziaływania wodorowego (Rys. 5b), oddziaływania halogenowego (Rys. 5c) oraz energię oddziaływania w kompleksie (Rys. 5a). Zależność pomiędzy energią oddziaływania a wielkością atomu fluorowca bądź grupą CH_3 a CF_3 podstawianą przez atom fluorowca jest analogiczna do wcześniej przedyskutowanej. Najważniejszym parametrem tej analizy jest nieaddytywny

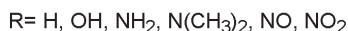
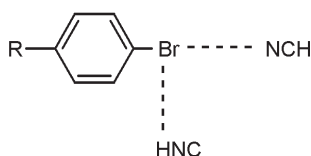
wkład w całkowitą energię, którego ujemna wartość świadczy o kooperatywności oddziaływań a dodatnia o antykooperatywności.

Parametr ten wyznaczony jest z równania:

$$E_{\text{int}}^{\#} = E_{\text{int}} - (E_{\text{int}}^{H\text{-bond}} + E_{\text{int}}^{X\text{-bond}}) \quad (1.5)$$

Zauważyć można, że parametr ten przyjmuje wartości dodatnie, co świadczy o efekcie antykooperatywnym.

W pracy [18] autorzy przedstawili wyniki obliczeń DFT dla układów, w których bromobenzen podstawiony w pozycji para (R=H, OH, NH₂, N(CH₃)₂, NO, NO₂) oddziaływał z cząsteczkami HNC i HCN (Schemat 3).



Schemat 3. Schemat badanych układów z pochodnymi bromobenzenu

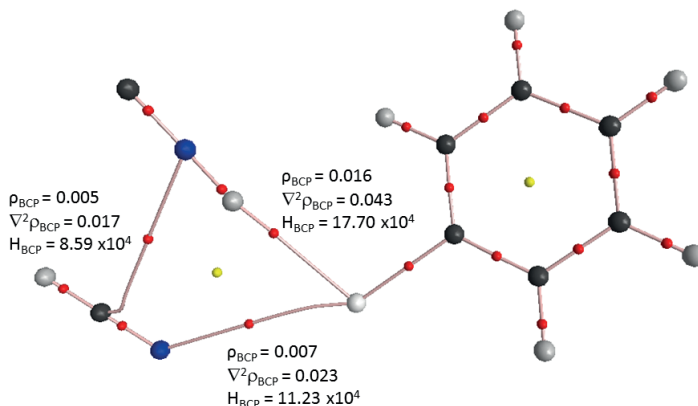
Scheme 3. Scheme of the investigated model systems with bromobenzene derivatives

Badania wstępne wykazały, że bromobenzen podstawiony w pozycji para grupami NO i NO₂ tworzy inne motywy oddziaływań niż spodziewane. W pracy tej analizowano nie tylko układy trójskładnikowe ale również dimery podstawionego bromobenzenu z cząsteczkami HCN, HNC i NH₃. Optymalizacja geometrii dimerów i trimerów prowadzona była na poziome ω -B97XD/6-311++G(d,p), z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy (CP). Do wyznaczenia energii oddziaływań wykorzystano metodę supermolekularną.

Analiza dimerów stabilizowanych wiązaniem wodorowym, układów bromobenzen i HNC, oraz stabilizowanych wiązaniem halogenowym, układów bromobenzen i HCN, wykazała że energia oddziaływań wodorowych jest zdecydowanie większa niż halogenowych. Energia oddziaływań wodorowych przyjmuje wartości od -2,6 do -4,4 kcal/mol, a w przypadku wiązań halogenowych od -0,4 do -1,6 kcal/mol. Układy z wiązaniem wodorowym są nie tylko mocniej związane, ale również bardziej czułe na efekt podstawnikowy. Wiązanie wodorowe jest dodatkowo stabilizowane obecnością podstawników elektronodonorowych i destabilizowane przez podstawniki elektroakceptorowe. Odwrotny efekt widoczny jest dla dimerów z wiązaniem halogenowym, w których silniejsze oddziaływania występują dla układów z podstawnikiem elektroakceptorowym przyłączonym do pierścienia bromobenzenu. Również parametry strukturalne zgodne są z tymi obserwacjami, np.: odległości H...Br są krótsze w mostku wodorowym dla układów z podstawnikami elektronodonorowymi przyłączonymi do pierścienia bromobenzenu, a w przypadku

wiązań halogenowych odległości $\text{Br}\cdots\text{N}$ dla układów z podstawnikami elektronoakceptorowymi przyłączonymi do pierścienia bromobenzenu. Te obserwacje łatwo było przewidzieć, wiadomo bowiem, że obecność podstawników elektronoakceptorowych zwiększa kwasowość Lewisa atomu bromu w bromobenzenu, a zmniejsza jego zasadowość. Efekt ten jest bardziej widoczny, gdy zastąpimy cząsteczkę HCN cząsteczką NH_3 , która jest mocniejszą zasadą Lewisa. Tworzy się silniejsze wiązanie halogenowe, z krótszą odległością w mostku halogenowym, a energie przyjmują wartości $-1,912$, $-1,987$ i $-3,098$ kcal/mol odpowiednio dla podstawników OH, H i NO_2 przyłączonych w pozycji para do pierścienia bromobenzenu.

Jak stwierdzono wcześniej, w przypadku kompleksów trójskładnikowych, w których pierścień podstawiony jest podstawnikami elektronoakceptorowymi – NO i NO_2 , otrzymano zupełnie inne niż spodziewane motywy wiązań wodorowych. Układy te stabilizowane są tylko wiązaniem wodorowym, dlatego pominiemy je w dalszej dyskusji. Pozostałe układy mają strukturę pierścieniową, z kątem H-Br-N bliskim 60° jak we wcześniejszych badaniach [13].



Rysunek 6. Graf molekularny badanego kompleksu z cząsteczką $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ pokazujący rozmieszczenie oddziaływujących ze sobą fragmentów i podstawowe parametry gęstości elektronowej zmierzone w BCP analizowanych oddziaływań

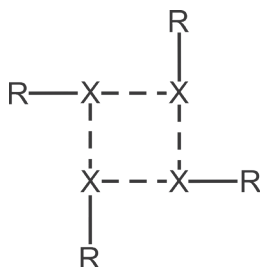
Figure 6. A molecular graph of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ – complex, showing spatial arrangement of interacting fragments in complexes and basic parameters of electron density measured in BCPs of the analysed interactions

Układy te stabilizowane są z wiązaniami wodorowym i halogenowym, pojawia się także dodatkowe oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN. Zgodnie z oczekiwaniami odległość $\text{H}\cdots\text{Br}$ w mostku wodorowym maleje wraz ze wzrostem właściwości elektrondonorowych podstawnika w pozycji para pierścienia bromobenzenu. Podstawniki te zwiększają zasadowość Lewisa grupy C-Br wzmacniając wiązanie wodorowe. Jednocześnie, kwasowość atomu bromu zmniejsza się, co prowadzi do wydłużenia odległości w mostku halogenowym i osłabienia wiązania halogenowego. Całkowita energia oddziaływania jest najniższa dla układu z niepodstawionym pierścieniem i wynosi $-6,87$ kcal/mol, dla układów z podstawianym pierścieniem wynosi ponad -7 kcal/mol. Wartości te, dla układów z aroma-

tycznym atomem węgla przyłączonym do atomu Br, są systematycznie niższe niż te stwierdzone dla układów z atomem węgla sp^3 badanych wcześniej [13] (-8 kcal/mol). Również w tych badaniach, wszystkie oddziaływania między parami cząsteczek w trimerze są przyciągające. Wiązania wodorowe dominują nad pozostałymi oddziaływaniami, a energia stabilizacji wynosi $-3,70$ do $-4,78$ kcal/mol w zależności od podstawnika w pierścieniu benzenowym. Wiązanie halogenowe jest najsłabszym wiązaniem spośród wszystkich (dla każdego układu poniżej -1 kcal/mol). Warto zauważyć, że energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN ma prawie stałą wartość (ok. $-2,8$ kcal/mol), co może świadczyć o tym, że efekt podstawnikowy nie wpływa na część układu, w której ma miejsce to oddziaływanie. Trójcząłowy nieaddytywny wkład do całkowitej energii oddziaływania dla wszystkich analizowanych kompleksów przyjmuje wartości dodatnie, co świadczy o antykooperatywnym efekcie pomiędzy oddziałującymi między sobą niekowalencyjnymi oddziaływaniami w badanych kompleksach.

Analiza QTAIM wykazała, że charakterystyka gęstości elektronowej jest typowa, dodatnie wartości laplasjanu świadczą o oddziaływaniach zamkniętopowłokowych. Patrząc na ścieżki wiązań utworzone pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN dla układów z niepodstawionym pierścieniem i z grupą OH jako podstawnikiem można rozważać to oddziaływanie raczej jako $N^{\delta-} \pi$ niż $N^{\delta-} C$, tak jak w pozostałych układach. Prawie równoległe położenie tych cząsteczek może również odpowiadać oddziaływaniu dipol-dipol, choć istnieją ścieżka wiązania oraz jego punkt krytyczny. Pomimo iż energia oddziaływania pomiędzy cząsteczkami HNC i HCN jest zbliżona do wartości energii wiązań wodorowych, to parametry gęstości elektronowej i jej laplasjanu są bliższe tym otrzymanym dla wiązań halogenowych. Analiza przeniesienia ładunków, bazująca na schemacie podziału przestrzeni QTAIM, wykazała, że cząsteczka HNC zawsze zachowuje się jak kwas Lewisa, cząsteczka HCN jest zasadą Lewisa natomiast cząsteczka bromobenzenu wykazuje podwójny charakter jednak z silniejszą preferencją do bycia zasadą Lewisa. Przeniesienie ładunku w dimerach z wiązaniem wodorowym jest nieznaczące, a z halogenowym jeszcze mniejsze. Obecność podstawników w pierścieniu wpływa na wiązanie wodorowe zwiększając przeniesienie ładunku wraz ze zwiększeniem własności elektrono-donorowych podstawnika. Znikome jest także przeniesienie ładunku między cząsteczkami HNC i HCN choć energia tego oddziaływania jest stosunkowo duża.

Szczególną klasę wiązań halogenowych stanowią te, w których atomy halogenu pełnią jednocześnie rolę donora i akceptora gęstości elektronowej. Przykładem tego typu oddziaływań halogen-halogen jest motyw strukturalny obecny w kryształach oksymu *anti- α* -bromoacetofenonu [19] przedstawiony na Schemacie 4.



Schemat 4. Motyw strukturalny obecny w kryształach oksymu *anti-α* bromoacetofenonu, (X oznacza atom halogenu, R – podstawnik)

Scheme 4. The pattern of halogen-halogen interactions in the crystal structure of *anti-α* bromoacetophenone oxime (X denotes the halogen atom, R – the substituent)

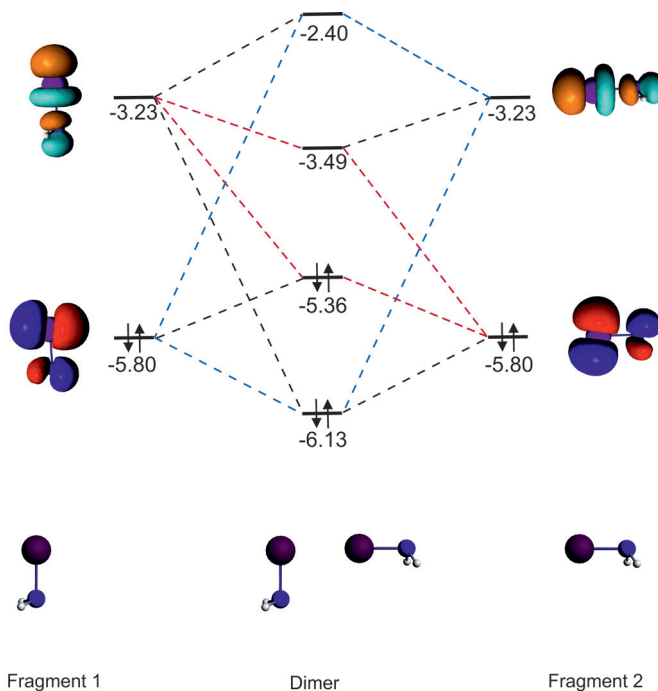
Motyw strukturalny przedstawiony na Schemacie 4 stał się punktem wyjścia dla badań natury oddziaływań halogen-halogen. Badania te przeprowadzono z wykorzystaniem metod chemii obliczeniowej. Układem modelowym był pierwotnie tetramer bromometanu [20], dla którego dokonano dekompozycji energii zgodnie z założeniami metody supermolekularnej, opierającej się na podziale energii oddziaływania w tetramerze na wkłady dwu-, trój- i czterociałowe. To podejście pozwoliło na stwierdzenie, że w przypadku układu modelowego efekty wielociałowe, tj. trój- i czterociałowe mają niewielki wkład w stabilizację tetrameru (na poziomach MP2/ aug-cc-pVXZ, gdzie X = T, Q, 5 oraz ω -B97XD/aug-cc-pVTZ). Całkowita energia oddziaływania w tetramerze bromometanu jest stosunkowo niewielka i wynosi 6–7 kcal/mol (w zależności od poziomu obliczeń).

Wkłady nieaddytywne do energii oddziaływania w tetramerze bromometanu okazały się niewielkie (podobnie jak w przypadku tetrameru bromotrifluorometanu) [21], dlatego też zdecydowano się na wybór innych układów modelowych – tetramerów chloro-, bromo- oraz jodoaminy także zawierających motyw strukturalny przedstawiony na Schemacie 4. Energie oddziaływania w tetramerach halogenowych pochodnych amin wynoszą odpowiednio: –9,2, –13,3 i –22,4 kcal/mol (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P). Wkłady nieaddytywne okazały się być stabilizujące w przypadku tetramerów bromo- oraz jodoaminy i wyniosły odpowiednio –2,5 oraz –4,3 kcal/mol. Wartości liczbowe na poziomie obliczeniowym ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P dla wszystkich rozpatrywanych układów modelowych zebrano w Tabeli 2.

Tabela 2. Odległość halogen-halogen [$d(X\cdots X)$, Å], energia [kcal/mol]: oddziaływania (ΔE_{int}), oddziaływań dwuciałowych (ΔE_{sum}), wkładów nieaddytywnych (ΔE_{syn}) dla rozpatrywanych układów modelowych (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P)

Table 2. Halogen-halogen distance [$d(X\cdots X)$, Å], energy [kcal/mol] of: two-body terms (ΔE_{sum}), non-additive terms (ΔE_{syn}) for the investigated model systems (ZORA-BLYP-D3(BJ)/TZ2P)

Układ	$d(X\cdots X)$	ΔE_{int}	ΔE_{sum}	ΔE_{syn}
$(\text{H}_3\text{C}-\text{Br})_4$	3,561	-8,13	-7,66	-0,47
$(\text{F}_3\text{C}-\text{Br})_4$	3,519	-8,85	-8,28	-0,57
$(\text{H}_3\text{C}-\text{I})_4$	3,768	-12,69	-11,98	-0,71
$(\text{F}_3\text{C}-\text{I})_4$	3,668	-14,75	-12,92	-1,83
$(\text{H}_2\text{N}-\text{Cl})_4$	3,232	-9,19	-9,34	0,15
$(\text{H}_2\text{N}-\text{Br})_4$	3,220	-13,27	-10,88	-2,51
$(\text{H}_2\text{N}-\text{I})_4$	3,424	-22,42	-18,68	-4,26



Schemat 5. Diagram orbitalowy dla dimeru jodoaminy (energie orbitali podano w eV, wiązanie σ -donorowe oznaczono kolorem niebieskim, zaś wiązanie wsteczne π – kolorem czerwonym)

Scheme 5. Orbital diagram of iodoamine complex. Interaction energies in eV. The σ -donating and π -back bonding marked in blue and red, respectively

Dla dwóch układów, w których efekt kooperatywny jest znaczący dokonano dekompozycji energii według schematu EDA (ang. *energy decomposition analysis*), opartego na modelu orbitali molekularnych Kohna-Shama, który energię oddziaływania dzieli na następujące wkłady: oddziaływania elektrostatyczne, odpychanie Pauliego, donorowo-akceptorowe oddziaływania orbitalowe oraz oddziaływania

dyspersyjne [22–25]. Zastosowanie powyższego schematu dekompozycji energii pozwoliło na stwierdzenie, że kooperatywność oddziaływań halogen-halogen w badanych tetramerach wynika przede wszystkim z donorowo-akceptorowych oddziaływań orbitalowych oraz (w mniejszym stopniu) z oddziaływań elektrostatycznych [21]. Analiza orbitali molekularnych dimerów bromo- i jodoaminy (o geometrii jak w tetramerze) wykazała, że w przypadku oddziaływań halogen-halogen mamy do czynienia nie tylko z przeniesieniem ładunku z orbitalu wolnej pary na atomie halogenu na orbital σ^* wiązania N–X drugiego monomeru, ale też ze znacznie słabszym od wcześniej wymienionego wiązaniem wstecznym π (diagram orbitalowy dla dimeru jodoaminy przedstawiony został na Schemacie 5).

Jest to pierwszy opisany przypadek wiązania wstecznego dla wiązań halogenowych. Obecność efektu kooperatywnego w badanych układach wyjaśniono rozpatrując stopniowe tworzenie tetramerów bromo- i jodoaminy. Uzyskane wyniki dowodzą, że dodawanie kolejnych monomerów do układu powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej pomiędzy orbitalami σ -donorowym i σ -akceptorowym, co sprawia, że łatwiej oddziałują one z orbitalami kolejnego dodawanego monomeru [26].

PODSUMOWANIE

W pracy przedyskutowano kilka przypadków kompleksów stabilizowanych różnymi typami oddziaływań słabych. Dyskusję przeprowadzono w kontekście ewentualnego występowania zjawiska kooperatywności tych wiązań w przypadku, gdy atom fluorowca pełni dwojaką funkcję donora i akceptora ładunku elektronowego. Do wyznaczania energii badanych oddziaływań oraz jej składowych zastosowano podejście wielociałowe. Podejście to daje możliwość odseparowania w sposób jawny wkładu addytywnego i nieaddytywnego do sumarycznej energii oddziaływania. Gdy ma to zastosowanie, wkład nieaddytywny można rozbić na odpowiednie składowe n -ciałowe (dla $n > 4$ cząsteczek w kompleksie).

Jak pokazano, efekty kooperatywne, poza nielicznymi przypadkami, były niewielkie. Pewien wyjątek stanowiły przypadki, w których atomem chlorowca uczestniczącym w badanych oddziaływaniach był atom jodu. Taki stan rzeczy może być związany zwiększoną zdolnością tego atomu do tworzenia wiązań halogenowych, czego bezpośrednią przyczyną jest jego większa polaryzowalność. Warto wspomnieć, że dla modelu tetrameru chlorowych pochodnych aminy stwierdzono po raz pierwszy dla wiązania halogenowego wystąpienie efektu wiązania wstecznego typu π .

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] J. Swift, *Podróże Guliwera*, (tłum. Cecylia Niewiadomska), Wydawnictwo Skrzat, Kraków 2013.
- [2] S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7523.
- [3] S.S. Xantheas, *Chem. Phys.*, 2000, **258**, 225.
- [4] S.S. Xantheas, E. Apra, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 823 (i prace tam cytowane).
- [5] D. Hankins, J.W. Moskowitz, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 4544.
- [6] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 8821.
- [7] G. Gilli and P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, New York 2009.
- [8] G.R. Desiraju, P.S. Ho, L. Kloo, A.C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1711.
- [9] M. Palusiak, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2010, **945**, 89 (i prace tam cytowane).
- [10] K.E. Riley, J.S. Murray, J. Fanfrlík, J. Rezáč, R.J. Solá, M.C. Concha, F.M. Ramos, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, 2013, **19**, 4651 (i prace tam cytowane).
- [11] B. Bankiewicz, M. Palusiak, *Struct. Chem.*, 2013, **24**, 1297.
- [12] A.C. McDowell *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 44312.
- [13] M. Domagała, P. Matczak, M. Palusiak, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, **998**, 26 (i prace tam cytowane).
- [14] A.C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7736.
- [15] P.-P. Zhou, W.-Y. Qiu, S. Liub, N.-Z. Jin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7408.
- [16] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem.*, 2012, **116**, 1838.
- [17] M. Domagała, A. Lutyńska, M. Palusiak, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, e25348.
- [18] M. Domagała, M. Palusiak, *Comput. Theor. Chem.*, 2014, **1027**, 173.
- [19] J.B. Wetherington, J.W. Moncrief, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 1973, **29**, 1520.
- [20] J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chemical Physics Letters*, 2013, **583**, 8.
- [21] J. Dominikowska, F. M. Bickelhaupt, M. Palusiak, C. Fonseca Guerra, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 474.
- [22] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1558.
- [23] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1755.
- [24] M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 43.
- [25] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. **15** (red.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 listopada 2018 r.