

WIĄZANIE WODOROWE I INNE ODDZIAŁYWANIA TYPU KWAS LEWISA–ZASADA LEWISA

THE HYDROGEN BOND AND THE OTHER LEWIS ACID–LEWIS BASE INTERACTIONS

Sławomir J. Grabowski^{1,2*}

¹ *Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU
and Donostia International Physics Center (DIPC),
P.K. 1072, 20080 Donostia, Euskadi, Spain*

² *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Euskadi, Spain
e-mail: s.grabowski@ikerbasque.org*

Abstract

1. Typy oddziaływań
2. Teoria Badera jako narzędzie opisujące oddziaływania
3. Wiązanie wodorowe
4. Wiązanie diwodorowe
5. Wiązanie wodorkowe (odwrotne wiązanie wodorowe)
6. Wiązanie halogenowe
7. Wiązanie halogenowo-wodorkowe
8. Różnorodność oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



prof. Sławomir Grabowski, obronił pracę magisterską na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w 1981 roku pod opieką profesora Andrzeja Lesia (promotorem pracy był profesor Włodzimierz Kołos) a w roku 1986 obronił pracę doktorską na tymże wydziale, której promotorem był prof. dr hab. Tadeusz M. Krygowski. W roku 1998 obronił rozprawę habilitacyjną na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej. W roku 2005 pracując na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego otrzymał tytuł profesora. Od roku 2009 pracuje na stanowisku profesora w Uniwersytecie Kraju Basków w San Sebastian.

Odbýwał staże naukowe oraz pracował w renomowanych ośrodkach naukowych w kraju i za granicą, jak na przykład, E.T.H Zentrum w Zurychu, Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytecie w Uppsali, Uniwersytecie w Grenoble, Uniwersytecie w Jackson, Uniwersytecie w Fukuoka.

Jest autorem i współautorem ponad stu trzydziestu publikacji o zasięgu międzynarodowym oraz 6 rozdziałów w monografiach naukowych wydanych przez takie wydawnictwa jak Elsevier, Royal Chemical Society, Viley-VCH, Springer i inne. Jest również edytorem książki *Hydrogen Bonding – New Insights* (Springer, 2006). Należy do komitetów redakcyjnych pism *Journal of Physical Organic Chemistry* oraz *Computational and Theoretical Chemistry* (poprzednio *Journal of Molecular Structure – Theochem.*). W tym roku zakończył pracę w komitecie redakcyjnym pisma *Structural Chemistry*. Wielokrotnie prezentował wykłady podczas konferencji w kraju i za granicą, kilkanaście razy na zaproszenie (tzw. *invited lectures*).

Zainteresowania naukowe S. Grabowskiego dotyczą oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych, przede wszystkim wiązania wodorowego i diwodorowego. W badaniach stosuje metody kwantowo-chemiczne oraz analizuje dane eksperymentalne, przede wszystkim w oparciu o wyniki pomiarów z użyciem dyfrakcji promieni rentgenowskich i dyfrakcji neutronów.

ABSTRACT

Hydrogen bond is analyzed very often since its importance in numerous chemical, physical and biological processes is very well known. It covers the broad range of various interactions; sometimes this is the subject of discussions and polemics if some of them may be classified as hydrogen bonds. This is because there are numerous definitions of hydrogen bond interaction, often they are hardly accepted since they are not univocal. For example one can mention different types of the proton acceptors for hydrogen bonds; one center electronegative atoms, multi-center acceptors such as π -electrons or even σ -electrons. There are the other interactions which play the key role in various processes and phenomena. All are often named as no-covalent interactions but the other term, Lewis acid–Lewis base interactions seems to be more accurate. One can mention halogen bond, hydride bond or dihydrogen bond. These interactions may be treated as counterparts or competitors of hydrogen bond. The common characteristic for them, including hydrogen bond, is the electron charge transfer from the Lewis base to the Lewis acid. It was found that the amount of this transfer corresponds roughly to the strength of the interaction.

In recent years the σ -hole concept was introduced and developed and it was applied to the Lewis base–Lewis acid interactions. According to this concept the atomic centers are characterized by the presence of the regions of positive and negative electrostatic potentials; very often both regions are detected even for atoms which are commonly known as electronegative ones. In such a way halogen atoms, especially if connected by covalent bond with carbon, may act as Lewis acids and also as Lewis bases. In the first case the halogen bond is formed, recently extensively studied.

In this review the characteristics of different Lewis base–Lewis acid interactions are given as well as their common features are presented.

Keywords: hydrogen bond, halogen bond, hydride bond, Lewis acid–Lewis base interaction, The ‘Atoms in Molecules’ theory

Słowa kluczowe: wiązanie wodorowe, wiązanie halogenowe, wiązanie wodorkowe, oddziaływanie kwas Lewisa–zasada Lewisa, teoria ‘Atomy w Cząsteczkach’

1. TYPY ODDZIAŁYWAŃ

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem, które odgrywa kluczową rolę w wielu procesach fizyko-chemicznych i biochemicznych [1]; można tu wymienić procesy przeniesienia protonu [2, 3], rozmieszczenie cząsteczek w kryształach [4], wpływ tych oddziaływań na strukturę cząsteczek i makrocząsteczek o znaczeniu biologicznym [5]. Istotna jest rola wiązania wodorowego dla procesów życiowych [6, 7]. Można wymienić liczne monografie i artykuły dotyczące własności wiązania wodorowego [1, 3, 5, 8–10]; należy jednak zaznaczyć, iż w ostatnich latach wzrosła liczba prac dotyczących innych oddziaływań również istotnych w wielu procesach chemicznych i biologicznych i konkurencyjnych wobec wiązania wodorowego [11]. Przykładowo są to: wiązanie halogenowe [12], wiązanie litowe [13], wodorkowe [14]. Wszystkie one mogą być zaklasyfikowane jako oddziaływania niewiążące, oddziaływania niekowalencyjne albo oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa [15]. Często w literaturze stosowany jest termin oddziaływania van der Waalsa, lub kompleksy van der Waalsa ale tych terminów nie należy stosować wobec wiązania wodorowego i innych oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa czy też wobec agregatów połączonych takimi oddziaływaniami. Wiązanie wodorowe i inne oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa zostaną scharakteryzowane w tym przeglądzie; wcześniej jednak wyjaśnione będzie znaczenie podanych już terminów.

Cząsteczka wodoru i para atomów helu są najprostszymi przykładami dwóch skrajnych przypadków oddziaływań: wiązania kowalencyjnego oraz oddziaływania między niezwiązanymi kowalencyjnie atomami. Wiązania kowalencyjne charakteryzują się energiami rzędu ~ 100 kcal/mol; w przypadku dwóch atomów helu, o stabilności układu decyduje oddziaływanie dyspersyjne będące skutkiem oddziaływania chwilowych multipoli. Często w takich przypadkach mówi się o oddziaływaniu van der Waalsa, rozumianemu jako suma odpychania związanego z nakładaniem się chmur elektronowych oddziałujących podukładów oraz wymienionego wcześniej przyciągania dyspersyjnego [11]. Takie układy charakteryzują się energiami oddziaływania rzędu $\sim 0,1$ – 1 kcal/mol. Energiom związanym z siłami przyciągającymi przyjęto przypisywać znak ujemny, natomiast energiom związanym z siłami odpychającymi znak dodatni. Stabilne energetycznie agregaty, dimery bądź kompleksy charakteryzują się ujemną całkowitą energią oddziaływania. W tym przeglądzie dla wartości energii w tekście będzie pomijany znak, jednak jeśli będą podawane wartości dekompozycji energii oddziaływania, wtedy znak dodatni lub ujemny będzie uwzględniany.

Istnieją różnorodne schematy dekompozycji energii oddziaływania różniące się w większym lub mniejszym stopniu [16], występują też różnorodne nazwy składowych takiej dekompozycji: najczęściej mówi się o dodatniej energii wymiany (ang. *exchange energy*, EX), oraz ujemnych energiach polaryzacji (ang. *polarization energy*, POL), przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer energy*, CT) i energii elektrostatycznej (ang. *electrostatic energy*, EL) [17]. Dodatkowo należy uwzględnić energię związaną z korelacją elektronów (ang. *correlation energy*, CORR), której

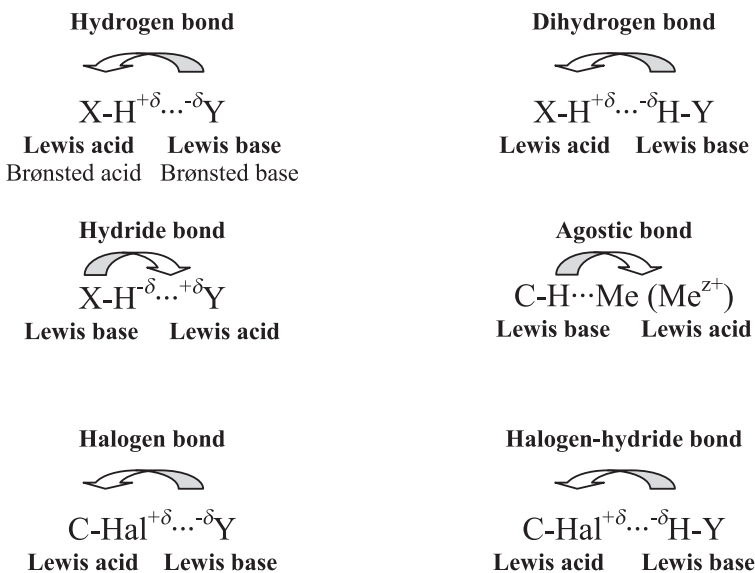
główną składową ujemną jest wspomniana wcześniej energia dyspersyjna (ang. *dispersion energy*, DISP). Ze względu na trudności z dokładnym podziałem energii na składowe CT i POL czasami w dekompozycji uwzględnia się ich sumę, tak zwaną energię delokalizacji oddziaływania (ang. *delocalization energy*, DEL) [18,19]. Tak więc można w przybliżeniu dokonać podziału energii oddziaływania (ΔE) według poniższego schematu (równanie 1).

$$\Delta E = EX + EL + DEL + CORR, \quad DEL = CT + POL \quad (1)$$

W przybliżeniu POL związana jest ze zmianą rozkładu gęstości elektronowej w wyniku oddziaływania składowych danego układu (np. dwie oddziałujące cząsteczki w dimerze wody), przy czym ta zmiana dotyczy redystrybucji gęstości elektronowej w oddziałujących składowych. CT jest wynikiem przeniesienia ładunku między oddziałującymi składowymi, natomiast energia elektrostatyczna to oddziaływanie między ładunkami i trwałymi multipolami, czyli suma oddziaływań ładunek–ładunek, ładunek–dipol, dipol–dipol, dipol–kwadrupol itd.

W przypadku cząsteczki wodoru, H_2 , można mówić o energii dysocjacji potrzebnej na rozerwanie wiązania kowalencyjnego. W przypadku dwóch oddziałujących atomów helu ($He...He$) podstawowymi składowymi energii oddziaływania są energia wymiany i energia dyspersyjna; czyli o stabilności dwóch atomów helu decydują tak zwane oddziaływania van der Waalsa. Te ostatnie decydują również o trwałości wielu układów, przykładem tego są kryształy gazów szlachetnych, znane są prace o trwałości dimerów takich niepolarnych cząsteczek, jak na przykład metan; znaleziono liczne trwałe energetycznie dimery metanu [20].

Wiązania kowalencyjne charakteryzują się ogromnymi energiami w porównaniu z kompleksami van der Waalsa (energia dyspersji i energia wymiany), pierwsze z nich są 100–1000 razy większe od tych drugich. Przyjęto nazywać oddziaływania, które nie są wiązaniami chemicznymi oddziaływaniami niewiązącymi lub oddziaływaniami niekowalencyjnymi (ang. *non-covalent interactions*). Jednak istnieje szerokie spektrum oddziaływań o energiach pomiędzy wymienionymi przypadkami H_2 i $He...He$. Można tu wymienić oddziaływania kwas Lewisa–zasada Lewisa, gdzie często ważne a nawet dominujące są inne niż w przypadku kompleksów van der Waalsa składowe energii, są to wkłady POL, CT i EL. Wydaje się, iż w przypadku oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa istotna jest energia CT, choć nie zawsze musi być to dominujący wkład przyciągający (ujemny) w całkowitej energii. Istotne jest również istnienie dwóch oddziałujących centrów, charakteryzujących się odpowiednio dodatnim i ujemnym ładunkiem. Przykładowo, w dimerze wody, atom wodoru o dodatnim ładunku jednej cząsteczki wody oddziałuje z atomem tlenu o ujemnym ładunku drugiej cząsteczki, to połączenie jest klasyfikowane jako wiązanie wodorowe.



Schemat 1. Przykłady oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa.

Scheme 1. Examples of the Lewis acid–Lewis base interactions. Reprinted with permission from [15]. Copyright (2006) American Chemical Society.

Schemat 1 prezentuje przykłady oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa. Obok wiązania wodorowego (ang. *hydrogen bond*) wymieniono wiązanie diwodorowe (ang. *dihydrogen bond*), wiązanie wodorkowe (ang. *hydride bond*), wiązanie agostic (ang. *agostic bond*), wiązanie halogenowe (ang. *halogen bond*) i wiązanie halogenowo-wodorkowe (ang. *halogen-hydride bond*). Wiązanie wodorowe przedstawiono na schemacie jako X-H...Y, takie oznaczenie będzie stosowane dalej w tym przeglądzie. X–H jest w literaturze nazywane wiązaniem donorowym (X donor protonu), natomiast Y jest akceptorem protonu. Dla wszystkich oddziaływań, na schemacie strzałką zaznaczono przeniesienie ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu Lewisa. Takie przeniesienie ładunku jest również jedną z głównych cech tego typu oddziaływań. Należy zaznaczyć, iż wiązanie wodorowe może być również rozpatrywane jako oddziaływanie typu kwas Brønsteda–zasada Brønsteda [21].

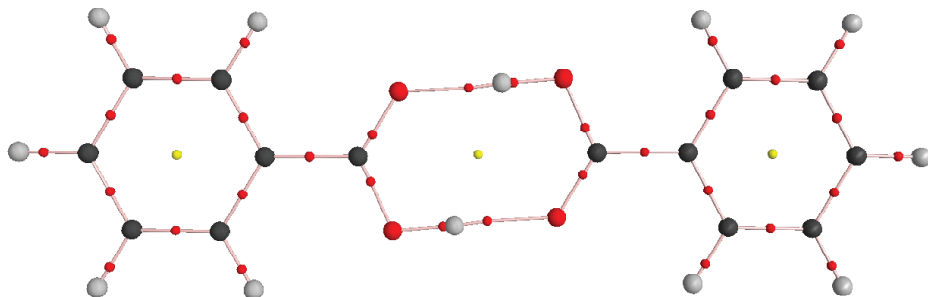
Zanim zostaną w tym przeglądzie opisane wymienione tu oddziaływania, wydaje się celowe krótkie opisanie teorii Badera, która okazała się w ostatnich latach użytecznym narzędziem do opisu oddziaływań między- i wewnątrzcząsteczkowych [22, 23].

2. TEORIA BADERA JAKO NARZĘDZIE OPISUJĄCE ODDZIAŁYWANIA

Teoria „Atomy w Cząsteczkach” (ang. *Atoms in Molecules*) [22] została opracowana przez Profesora Richarda Badera z McMaster University w Kanadzie (oznaczana dalej w tym przeglądzie jako AIM). Jedną z głównych idei AIM jest podział badanych układów na atomy. Atomy tworzące takie układy jak cząsteczki, kompleksy czy też większe agregaty mają swoje granice oraz właściwości. Cechy przyporządkowane poszczególnym atomom w większym bądź mniejszym stopniu zostają zachowane jeśli są analizowane w różnorodnych układach.

Teoria AIM okazała się przede wszystkim bardzo przydatnym narzędziem do analizy różnorodnych oddziaływań, w tym oddziaływań typu kwas Lewisa-zasada Lewisa. Nie wnikając w aparat matematyczny tej teorii można stwierdzić, że AIM polega na analizie gęstości elektronowej rozpatrywanych układów, cząsteczek, jonów, dimerów i większych agregatów a nawet kryształów. Do badania gęstości elektronowej, którą można rozpatrywać jako funkcję trzech współrzędnych przestrzennych x , y i z , wykorzystywana jest analiza matematyczna. Jeśli gradient gęstości elektronowej jest równy zero, wtedy można wyznaczyć położenia punktów krytycznych tej funkcji, czyli maksimów, minimów oraz punktów siodłowych. Maksima (nazywane *atraktorami*) odpowiadają położeniom atomów; pozostałe punkty krytyczne to; punkt krytyczny wiązania (ang. *bond critical point*, BCP), punkt krytyczny pierścienia (ang. *ring critical point*, RCP) i punkt krytyczny klatki (ang. *cage critical point*, CCP). Punkt krytyczny wiązania (BCP) dotyczy pary oddziałujących atomów i leży na ścieżce wiązania (ang. *bond path*, BP). Ścieżka wiązania to linia łącząca dwa atraktory, czyli maksima gęstości elektronowej odpowiadające atomom. Charakteryzuje się ona maksymalną gęstością elektronową. Oznacza to, że przesunięcie punktu leżącego na ścieżce wiązania, w dowolnym kierunku poza tę ścieżkę powoduje obniżenie gęstości elektronowej. Trudno wyobrazić sobie taką sytuację ponieważ gęstość elektronowa jest funkcją trzech współrzędnych (x , y i z), zatem mamy do czynienia z przestrzenią czterowymiarową. Można jednak tę sytuację porównać do postrzeganej przez nas w trzech wymiarach rzeczywistości. Atraktory to maksima, tak jak dwa wierzchołki górskie. Można przejść z jednego do drugiego szczytu po przełęczy, czyli po drodze położonej maksymalnie wysoko, taka droga odpowiada ścieżce wiązania. Najniżej położone na przełęczy miejsce odpowiada minimum gęstości elektronowej na ścieżce wiązania i jest punktem krytycznym wiązania (BCP). Należy zaznaczyć, iż ścieżki wiązania odpowiadają nie tylko wiązaniom chemicznym ale także parom atomów, które oddziałują stabilizująco. Punkt krytyczny pierścienia (RCP) dotyczy zamkniętego pierścienia oddziałujących atomów (połączonych ścieżkami wiązań), przykładem jest tu pierścień benzenowy. Ze względu na to, że ścieżka wiązania niekoniecznie dotyczy wiązania kowalencyjnego, to RCP może pojawiać się w innych przypadkach. Przykładem jest pseudo-pierścień, który jest wynikiem wewnątrz-cząsteczkowego wiązania wodorowego w aldehydzie malonowym. W płaszczyźnie pierścienia RCP charakteryzuje się minimalną gęstością elektronową. Jest to w pewnym sensie sytuacja analogiczna do istnienia

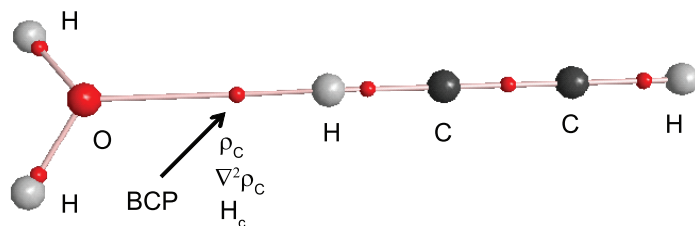
kotliny otoczonej górami. Punkt krytyczny klatki (CCP) związany jest z minimum lokalnym danego układu, takie punkty dotyczą przestrzennych układów zamkniętych ścieżkami wiązań (np. w fullerenach).



Schemat 2. Graf molekularny dimeru kwasu benzoesowego.

Scheme 2. Molecular graph of the benzoic acid dimer. Reprinted with permission from [24]. Copyright (2011) American Chemical Society.

Schemat 2 przedstawia graf molekularny dimeru kwasu benzoesowego. Większe koła odpowiadają atraktorom, mniejsze innym punktom krytycznym. Punkty krytyczne wiązań leżą na ścieżkach wiązań. Można też zaobserwować trzy punkty krytyczne pierścieni, dwa wewnątrz pierścieni benzenowych i jeden w centralnym miejscu schematu, wewnątrz pierścienia utworzonego przez grupy karboksylowe połączone dwoma wiązaniami wodorowymi. Schemat 3 pokazuje kompleks wody i acetylenu połączone wiązaniem wodorowym typu C-H...O. W literaturze przedstawiono szereg korelacji między charakterystykami punktu krytycznego proton... akceptor (H...Y) i parametrami geometrycznymi oraz energetycznymi. W przedstawionym kompleksie występuje kontakt H...O (strzałką zaznaczono punkt krytyczny odpowiadający temu oddziaływaniu). Niektóre z charakterystyk BCP korelują z parametrami odpowiadającymi mocy wiązania wodorowego, jest to, na przykład, gęstość elektronowa w punkcie krytycznym (ρ_c). Inne ważne charakterystyki przedstawione na Schemacie 3 to laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym ($\nabla^2\rho_c$) oraz całkowita gęstość energii elektronowej w tym punkcie (H_c). Dwie składowe tej ostatniej to energia potencjalna (V_c) oraz energia kinetyczna (G_c). Informacji o charakterze wiązania wodorowego dostarczają też charakterystyki BCP wiązania donorowego (X-H). Jednak najczęściej analizowane są punkty krytyczne kontaktów, to znaczy oddziaływań niekowalencyjnych.



Schemat 3. Graf molekularny kompleksu woda–acetylen, zaznaczono punkt krytyczny oddziaływania H...O i przedstawiono jego charakterystyki.

Scheme 3. Molecular graph of the water-acetylene complex, the bond critical point is designated, its characteristics are presented.

W przypadku wiązania kowalencyjnego, laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym ma wartość ujemną; świadczy to o koncentracji gęstości elektronowej w przestrzeni między oddziałującymi atomami. Dodatnią wartość laplasjanu obserwujemy w przypadku oddziaływania tzw. układów zamknięto-powłokowych, czyli dla wiązań jonowych, oddziaływań van der Waalsa, czy też wiązań wodorowych. Laplasjan gęstości elektronowej związany jest ze wspomnianymi wcześniej parametrami energetycznymi (równania 2 i 3).

$$1/4\nabla^2\rho_C = 2G_C + V_C \quad (2)$$

$$H_C = G_C + V_C \quad (3)$$

Wielkości występujące w równaniach (2) i (3) wyrażone są w jednostkach atomowych, G_C jest wielkością dodatnią, natomiast V_C ujemną. Zatem jeśli moduł V_C jest dwukrotnie większy niż G_C ($|V_C| > 2G_C$) wtedy laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym jest ujemny; w przypadku BCP świadczy to o istnieniu wiązania kowalencyjnego lub o kowalencyjnym charakterze oddziaływania, ujemna wartość laplasjanu dla kontaktu proton...akceptor (H...Y) obserwowana jest w przypadku bardzo silnych wiązań wodorowych (np. jon $[FHF]^-$ [24]). Czasami jednak moduł V_C jest większy od G_C tylko jednokrotnie, laplasjan jest dodatni, natomiast dla H_C obserwujemy ujemną wartość ($2G_C > |V_C| > G_C$). Często w literaturze przyjęto przypisywać takim oddziaływaniom częściowo kowalencyjny charakter. Rozas i współpracownicy, w oparciu o wielkości $\nabla^2\rho_C$ i H_C zaproponowali podział wiązań wodorowych ze względu na moc [25]. Jeśli $\nabla^2\rho_C < 0$ wtedy mówimy o bardzo silnych wiązaniach wodorowych (o kowalencyjnym charakterze), jeśli $\nabla^2\rho_C > 0$ i $H_C < 0$ wtedy występują silne wiązania wodorowe (o częściowo kowalencyjnym charakterze), dla słabych i średniej mocy wiązań wodorowych $H_C > 0$.

Koch i Popelier zaproponowali szereg topologicznych kryteriów (tzn. wyznaczonych w oparciu o teorię AIM) na istnienie wiązania wodorowego [26, 27]. Nie będą one szczegółowo omawiane w tym przeglądzie. Istotne jest, iż warunkiem koniecznym występowania wiązania wodorowego jest istnienie ścieżki wiązania

między wodorem a akceptorem protonu (H...Y) i leżącym na niej punktem krytycznym (BCP). Taki punkt krytyczny powinien charakteryzować się odpowiednimi wartościami gęstości elektronowej (z zakresu 0,002–0,034 au) oraz jej laplasjanu (0,024–0,139 au). Można zaobserwować, że zakres podany dla laplasjanu nie dotyczy ekstremalnie silnych wiązań wodorowych, gdzie wielkość ta przyjmuje ujemne wartości. Ponadto dla tak silnych oddziaływań, również wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wybiegają znacznie poza podany tu zakres, zbliżają się do wartości typowych dla wiązań kowalencyjnych, czyli $\sim 0,1$ au.

3. WIĄZANIE WODOROWE

Jedna z pierwszych definicji wiązania wodorowego została podana przez Paulinga [28] w jego monografii *The nature of the chemical bond*. Pauling stwierdził, iż w pewnych warunkach atom wodoru jest silnie przyciągany przez dwa inne atomy, a nie tylko przez jeden jak w typowym wiązaniu chemicznym. W przypadku takiego usytuowania wodoru między dwoma innymi atomami (X i Y) mówimy o wiązaniu wodorowym, często oznaczanym jako X-H...Y. Pauling podaje szereg cech wiązania wodorowego. Na przykład, X i Y powinny charakteryzować się dużą elektroujemnością oraz atom Y powinien posiadać co najmniej jedną wolną parę elektronową. X-H jest nazywane donorem protonu, natomiast Y akceptorem protonu. Pauling zaznacza, że wiązanie wodorowe jest z natury elektrostatycznym oddziaływaniem, choć również podaje przykład wiązania wodorowego z silnie zaznaczonym kowalencyjnym charakterem w jonie $[\text{FHF}]^-$. Najczęściej spotykamy wiązania wodorowe typu O-H...O; występują one w strukturach wody, w kwasach karboksylowych, alkoholach, można podać wiele innych przykładów. Inne często spotykane typy wiązań wodorowych to N-H...O, N-H...N, O-H...N, O-H...S itd.

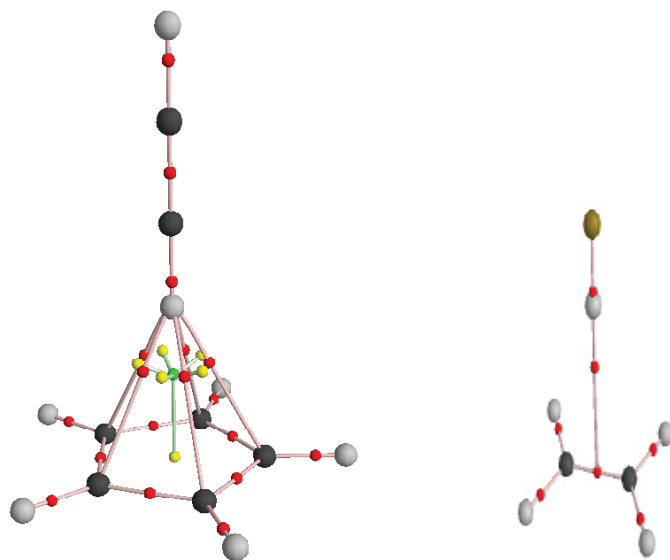
Znaleziono szereg oddziaływań o właściwościach wiązania wodorowego, które nie spełniały wszystkich warunków podanych przez Paulinga. Atomy X i Y nie muszą charakteryzować się dużą elektroujemnością, ponieważ udowodniono istnienie połączeń typu C-H...O, C-H...N a nawet C-H...C, które mogą być zaklasyfikowane jako wiązania wodorowe [29–31]. Można podać wiele przykładów innych typów tego oddziaływania. Pimentel i McClellan podali definicję wiązania wodorowego [8], która obejmowała tego rodzaju przypadki. Zgodnie z tą definicją, wiązanie wodorowe istnieje między grupą funkcyjną A-H i atomem, bądź grupą B tej samej albo innej cząsteczki jeśli obserwujemy między nimi utworzenie wiązania (asocjacja lub chelatowanie) oraz takie połączenie między A-H i B zawiera atom wodoru tworzący wiązanie z A. Zgodnie z taką definicją, praktycznie każda trójka atomów A, B oraz H może być zaklasyfikowana jako wiązanie wodorowe, jeśli H znajduje się między atomami A i B (w monografii [8] zastosowano inne oznaczenia niż takie, jakie stosuje się w tym przeglądzie, A i B zamiast X i Y).

Podobnie szerszy zakres oddziaływań obejmuje definicja ostatnio zaproponowana przez Arunana i współpracowników [32], zgodnie z którą wiązanie wodorowe

jest oddziaływaniem przyciągającym między atomem wodoru cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X jest bardziej elektroujemne niż H i atomem bądź grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce i mamy świadectwo utworzenia wiązania wodorowego. Definicja ta przypomina definicję wcześniej zaproponowaną przez Pimentela i McClellana. Jednak Arunan i współpracownicy podali szereg dodatkowych objaśnień i warunków do zaproponowanej definicji.

Wiązanie wodorowe było już wielokrotnie opisywane w licznych monografiach i artykułach przeglądowych. Nie będzie więc tu szerzej omawiane. Należałoby jednak zwrócić uwagę na fakt, iż definicja Paulinga dopuszczała tylko jednoatomowe centra akceptorowe posiadające co najmniej jedną wolną parę elektronów. Dwie inne definicje tutaj wymienione dopuszczają istnienie tzw. wielo-centrowych akceptorów protonu, a pisząc szerzej, akceptorami mogą być układy „bogate w elektrony” działające jako zasady Lewisa. Mogą to być, na przykład, elektrony π acetylenu lub jego pochodnych, wszelkie układy posiadające tzw. wiązania podwójne, pierścienie benzenowe i inne układy aromatyczne. Oddziaływania typu X-H... π stanowią ogromną pod-grupę wiązań wodorowych [31]. W strukturach krystalicznych bardzo często występują oddziaływania typu C-H... π również zaliczane do wiązań wodorowych [33].

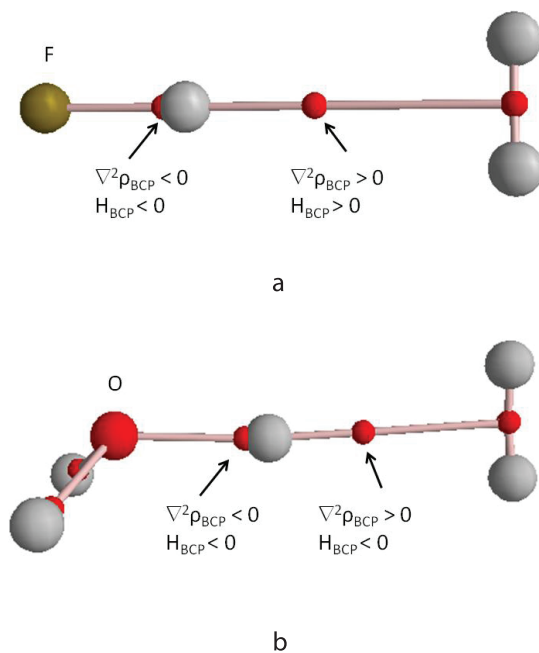
Schemat 4 prezentuje grafy molekularne dwóch ostatnio analizowanych układów: $C_5H_5^- \dots C_2H_2$ i $C_2H_4 \dots HF$ [34]. W pierwszym przypadku elektrony π jonu cyklopentadienylowego pełnią rolę zasady Lewisa (są akceptorem protonu), C-H acetylenu jest wiązaniem donorowym, mamy więc do czynienia z wiązaniem wodorowym typu C-H... π . Cząsteczka acetylenu jest prostopadła do pierścienia aromatycznego, cały układ charakteryzuje się symetrią C_{5v} . Można tu zaobserwować pięć równo-cennych, ze względu na symetrię układu, ścieżek wiązania między atomem wodoru (wiązaniem donorowym) oraz pięcioma atomami węgla jonu $C_5H_5^-$. Teoria AIM prezentuje innego typu rozkład elektronów dla układów o zaburzonej symetrii [34], w przypadku układu $C_6H_6 \dots HF$ cząsteczka fluorowodoru nie jest prostopadła do pierścienia benzenowego. Ścieżka wiązania łączy atom wodoru cząsteczki HF z punktem krytycznym jednego z wiązań CC pierścienia benzenowego. Podobnie w przypadku $C_2H_4 \dots HF$, atom wodoru połączony jest z BCP wiązania CC etylenu (Schemat 4), czyli występuje tu wiązanie wodorowe typu FH... π . Warto zaznaczyć, że dla tego ostatniego układu, punkt krytyczny wiązania CC etylenu „symuluje” pojedyncze centrum akceptorowe ponieważ istnieje jedna ścieżka wiązania łącząca donor protonu z akceptorem protonu. Najczęściej ścieżki wiązania łączą dwa atraktory (atomy). Tak jest w przypadku wiązań chemicznych, a także niewiążących oddziaływań typu atom-atom. Przykładem jest kompleks acetylen-woda (Schemat 3) gdzie obserwujemy ścieżki wiązania dla typowych wiązań chemicznych oraz ścieżkę H...O dla międzycząsteczkowego wiązania wodorowego (C-H...O). W przypadku wiązań wodorowych typu X-H... π obserwujemy ścieżki typu H...BCP, np. $C_2H_4 \dots HF$ lub wiele równo-cennych ścieżek typu H...Y, np. $C_5H_5^- \dots C_2H_2$.



Schemat 4. Grafy molekularne $C_5H_5 \dots C_2H_2$ (z lewej) i $C_2H_4 \dots HF$ (z prawej).

Scheme 4. Molecular graphs of $C_5H_5 \dots C_2H_2$ (left) and $C_2H_4 \dots HF$ (right). Adapted with permission from [34]. Copyright (2010) American Chemical Society.

Elektrony σ wodoru cząsteczkowego mogą również pełnić rolę akceptora protonu w wiązaniach wodorowych, takie oddziaływania można oznaczyć jako $X-H \dots \sigma$ [35]. Wodór jest znacznie słabszą zasadą Lewisa niż układy π -elektronowe, dlatego wiązania wodorowe typu $X-H \dots \sigma$ należą do słabych oddziaływań. Porównano układy z oddziaływaniami typu $X-H \dots \pi$, gdzie akceptorem protonu były elektrony π acetylenu z układami o takich samych donorach protonu, gdzie zasadą Lewisa była cząsteczka H_2 [35]. Regularnie, oddziaływania $X-H \dots \pi$ charakteryzowały się większą mocą od analogicznych oddziaływań typu $X-H \dots \sigma$. Jednak w skrajnych przypadkach, wiązań wodorowych $X-H \dots \sigma$ wspomaganych ładunkiem, można je zaklasyfikować do silnych oddziaływań. Schemat 5 prezentuje grafy molekularne dwóch układów, gdzie występują wiązania typu $X-H \dots \sigma$: $FH \dots H_2$ oraz $H_2OH^+ \dots H_2$. W obydwu przypadkach punkty krytyczne wiązań donorowych (F-H i O-H) mają charakterystyki odpowiadające typowym wiązaniom kowalencyjnym, ujemne wartości laplasjanu gęstości elektronowej w punkcie krytycznym oraz konsekwentnie całkowitej gęstości energii elektronowej w punkcie krytycznym, $\nabla^2\rho_{BCP}$ i H_{BCP} (jeśli $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ to $H_{BCP} < 0$ co jest konsekwencją równań 2 i 3). W przypadku układu $FH \dots H_2$ obserwujemy dodatnie wartości $\nabla^2\rho_{BCP}$ i H_{BCP} dla BCP kontaktu międzycząsteczkowego $H \dots \sigma$. W przypadku układu $H_2OH^+ \dots H_2$ i kontaktu $H \dots \sigma$ $\nabla^2\rho_{BCP}$ ma dodatnią wartość, ale H_{BCP} jest ujemne co jest charakterystyczne dla oddziaływań o częściowo kowalencyjnym charakterze.



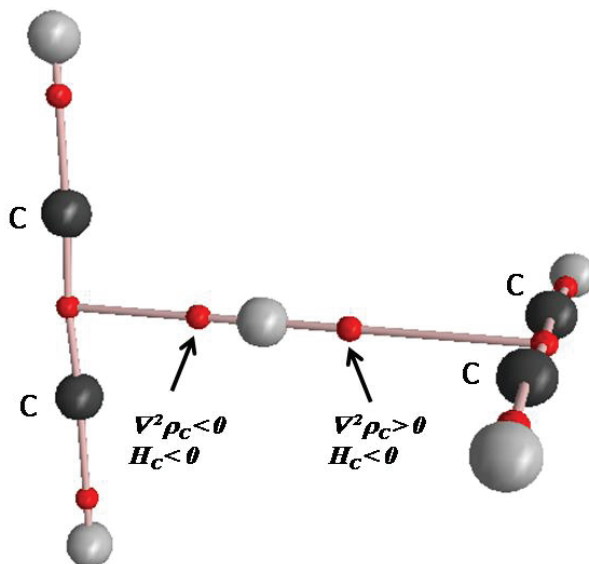
Schemat 5. Grafy molekularne FH...H₂ (a) oraz H₂OH⁺...H₂ (b).
 Scheme 5. Molecular graphs of FH...H₂ (a) and H₂OH⁺...H₂ (b).

Układy pokazane na Schemacie 5 można zaliczyć do tych gdzie występuje wielo-centrowy (dwu-centrowy) akceptor protonu, jest to cząsteczka wodoru. Punkt krytyczny wiązania H-H symuluje w obu przypadkach jedno-centrową zasadę Lewisa, ponieważ istnieje tu ścieżka wiązania typu H...BCP.

Układy z wiązaniem wodorowym, gdzie dla punktu krytycznego kontaktu wodor–akceptor protonu obserwowana jest ujemna wartość H_{BCP} charakteryzują się energiami wiązania zwykle większymi niż 10 kcal/mol (tzw. binding energy utożsamiane z energią wiązania wodorowego). W przypadku H₂OH⁺...H₂ energia taka obliczona na poziomie MP2/6-311++G(3df,3pd) wynosi tylko 5,2 kcal/mol. Jednak jest to oddziaływanie mocniejsze od wielu typowych wiązań wodorowych, przykładowo w dimerze wody energia taka wynosi ok. 4,5 kcal/mol.

W przypadku oddziaływań typu kwas Lewisa–zasada Lewisa, jedną z cech charakterystycznych jest transfer ładunku elektronowego z zasady Lewisa do kwasu. Można taki transfer zaobserwować również dla wiązań wodorowych typu X-H...σ. W przypadku omawianych tu układów, FH...H₂ oraz H₂OH⁺...H₂ taki transfer wynosi odpowiednio 0,139 i 0,308 ładunku elektronowego, warto zaznaczyć, że dla dimeru wody z wiązaniem wodorowym typu O-H...O taki transfer wynosi tylko ~0,02 ładunku elektronowego. Oddziaływanie X-H...σ „zubaża w elektrony” wiązania C≡C i H-H w cząsteczkach acetylenu i wodoru w układach FH...H₂ oraz H₂OH⁺...H₂ prowadząc do osłabienia i wydłużenia tych wiązań. Obliczenia MP2/6-311++G(3df,3pd) pokazują długości wiązań C≡C i H-H równe 1,211 Å i 0,737 Å

w izolowanych cząsteczkach acetylenu i wodoru a w układach z oddziaływaniem X-H... σ – 1,216 Å i 0,747 Å.



Schemat 6. Graf molekularny układu $C_2H_3^+ \dots C_2H_2$.

Scheme 6. Molecular graph of $C_2H_3^+ \dots C_2H_2$.

Wcześniej analizowane przypadki dotyczyły wiązań wodorowych z wielo-centrowymi akceptorami protonu. Czy możliwe są przypadki wielo-centrowych donatorów protonu? Schemat 6 pokazuje graf molekularny takiego układu z wielo-centrowym wiązaniem o charakterze kowalencyjnym i działającym jako donor protonu, akceptor jest tutaj dwu-centrowy. Jest to układ dwóch cząsteczek acetylenu z usytuowanym między nimi protonem [36]. Proton znajduje się bliżej jednej z cząsteczek acetylenu tworząc układ jonowy $C_2H_3^+$ działający jako donor protonu, druga cząsteczka jest jego akceptorem. Obserwujemy dwie ścieżki wiązania typu H...BCP, gdzie punkty krytyczne odpowiadają wiązaniom $C\equiv C$ w cząsteczkach acetylenu. Dla jednego z punktów krytycznych $\nabla^2\rho_{BCP}$ ma wartość ujemną jak dla typowego wiązania kowalencyjnego, dla drugiego z punktów krytycznych $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ lecz $H_{BCP} < 0$. Drugie z oddziaływań ma cechy silnego wiązania wodorowego. Odległości H...BCP wynoszą tu 1,269 Å i 1,720 Å. Ciekawe jest to, iż układ ten był początkowo badany wyłącznie teoretycznie [36], a później zbadano go również eksperymentalnie [37].

Tabela 1. Klasyfikacja wiązań wodorowych
 Table 1. The classification of hydrogen bonds

Wiązanie wodorowe	Charakterystyka	Przykłady
Jedno-centrowy donator proton i jedno-centrowy akceptor	Układy zgodne z definicją Paulinga	O-H...O, N-H...O, N-H...N
	Donor X o niskiej elektroujemności	C-H...O, C-H...N, C-H...S
	Akceptor Y o niskiej elektroujemności	O-H...C, N-H...C
	X i Y o niskiej elektroujemności	C-H...C
	X-H...H-Y (wiązanie diwodorowe)	N-H...H-Re, C-H...H-C, O-H...H-Be
Wielo-centrowy akceptor i/lub donator protonu	Wielo-centrowy akceptor protonu	X-H... π , X-H... σ
	Wielo-centrowe akceptor i donator protonu	π -H... π , π -H... σ , σ -H... σ
	Wielo-centrowy donator protonu	π -H...O

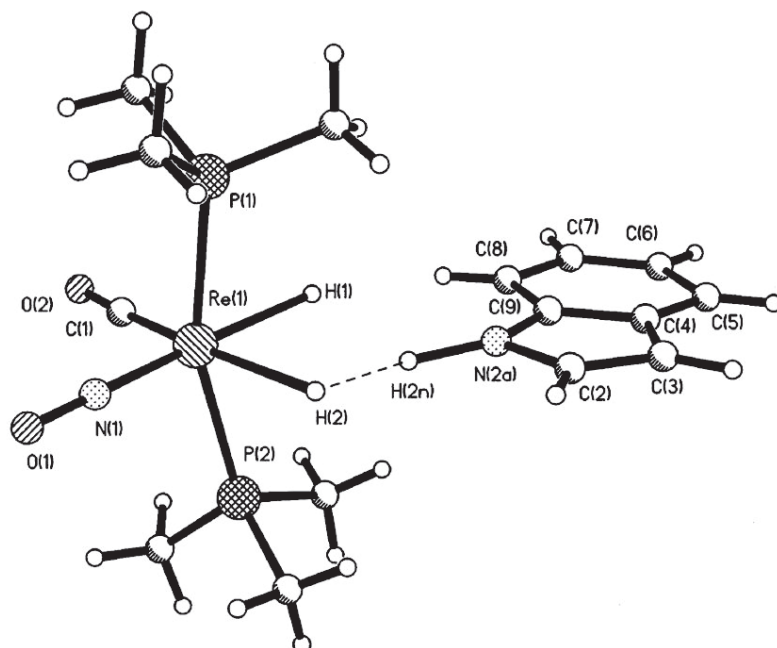
Zaproponowano klasyfikację wiązań wodorowych w oparciu o cechy donatorów i akceptorów [38]. Tabela 1 przedstawia taką klasyfikację. Obok przypadków wcześniej tutaj analizowanych obserwujemy między innymi takie wiązania wodorowe jak π -H... σ lub π -H...O. Na przykład, pierwsze z oddziaływań występuje w układzie $C_2H_3^+ \dots H_2$, drugie w $C_2H_3^+ \dots OH_2$.

4. WIĄZANIE DIWODOROWE

Wiązanie diwodorowe można traktować jako szczególny przypadek wiązania wodorowego, w którym akceptorem protonu jest atom wodoru z nadmiarem ładunku ujemnego [39]. Często oddziaływanie to jest oznaczane jako X-H^{+ δ} ...^{- δ} H-Y aby podkreślić, iż występuje tu typowe, jak w zwykłym wiązaniu wodorowym, wiązanie donorowe X-H z nadmiarowym ładunkiem dodatnim na atomie wodoru. Drugi atom wodoru pełni tu rolę akceptora protonu. Można przewidzieć, iż wodoroki metali mogą być w tym przypadku zasadami Lewisa ponieważ charakteryzują się ujemnym ładunkiem na atomach wodoru. Rzeczywiście pierwsze badania dotyczące wiązań diwodorowych dotyczyły struktur krystalicznych metali przejściowych, w których występowały typowe wiązania donorowe, O-H i N-H a akceptorem protonu był wodór związany z metalem przejściowym, lub atomem boru [40]. Rysunek 1 przedstawia fragment takiej struktury, gdzie występuje typowe wiązanie donorowe N-H a akceptorem protonu jest ujemnie naładowany atom wodoru związany z atomem renu [41]. Późniejsze badania dotyczyły różnorodnych wiązań diwodorowych, niekoniecznie wodór pełniący rolę zasady Lewisa musi być połączony z metalem lub atomem boru. Często wystarcza, aby dwa bezpośrednio oddziałujące atomy wodoru miały różny co do znaku ładunek. Stwierdzono nawet istnienie wiązań diwodorowych typu C-H...H-C [42].

Badania dotyczące struktur krystalicznych wskazały, iż typowe kontakty H...H w wiązaniach diwodorowych mieszczą się w zakresie 1,7–2,2 Å [43]. Jest to często

tylko nieznacznie mniej, niż suma promieni van der Waalsa dla dwóch atomów wodoru (~2,2–2,4 Å). Należy jednak pamiętać, iż wiązanie wodorowe jest w znacznym stopniu dalekozasięgowym oddziaływaniem, czyli oddziałuje znacznie poza sumę promieni van der Waalsa [31]. Udowodniono, przeprowadzając dekompozycję energii oddziaływania dla układów z wiązaniem diwodorowym, iż oddziaływanie elektrostatyczne jest tutaj dominującym wkładem przyciągającym, podobnie jak dla typowych wiązań wodorowych [44]. Jest to kolejny dowód na to, iż wiązanie diwodorowe jest szczególnym przypadkiem wiązania wodorowego.



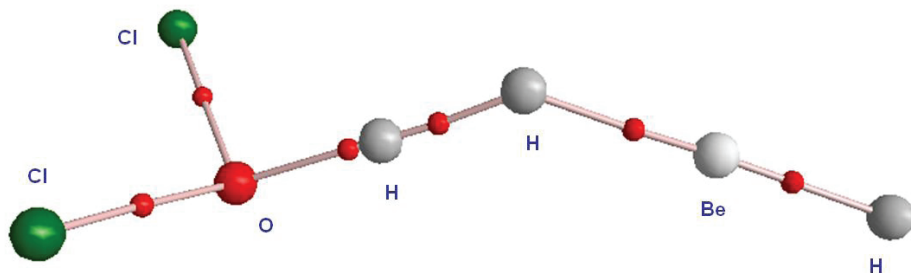
Rysunek 1. Fragment struktury krystalicznej kompleksu indolu, na rysunku zaznaczono wiązanie diwodorowe N-H...H-Re.

Figure 1. The part of the crystal structure of the complex of indole, the N-H...H-Re dihydrogen bond is indicated. Reprinted with permission from [41]. Copyright (2000) Elsevier.

Badania teoretyczne wiązań diwodorowych wykazały iż nie są to oddziaływania zaniedbywalne. Przykładowo, dla wielu układów modelowych, np. LiH...HF, NaH...HF uzyskano energie wiążące przekraczające 10 kcal/mol [45]. Przeprowadzono również obliczenia dla układów zbadanych eksperymentalnie, obliczenia DFT dla kompleksów molibdenu i wolframu wskazały również energie wiążące przekraczające 10 kcal/mol [46].

Wiązania wodorowe charakteryzują się ogromną różnorodnością. Desiraju wskazuje, iż są to oddziaływania „bez granic” [47], to znaczy bardzo silne wiązania wodorowe, o krótkich kontaktach proton–akceptor (H...Y) wykazują wiele cech typowych dla wiązań chemicznych, czyli mamy tu w dużym stopniu zaznaczony

kowalencyjny charakter oddziaływania i obserwujemy dominujący wkład energii delokalizacji oddziaływania (patrz równanie 1) [48]. W przypadku bardzo słabych wiązań wodorowych, dominującym wkładem jest energia dyspersyjna tak jak dla kontaktów van der Waalsa [47]. Podobne relacje znaleziono dla wiązań diwodorowych, istnieje szerokie spektrum tych oddziaływań, od kowalencyjnych z natury do słabych, gdzie energia dyspersyjna zaczyna być dominującym wkładem przyciągającym [49]. Schemat 7 przedstawia graf molekularny układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$ z bardzo silnym wiązaniem diwodorowym [50].



Schemat 7. Graf molekularny układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$.

Scheme 7. Molecular graph of $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$. Reprinted with permission from [50]. Copyright (2005) American Chemical Society.

W przypadku tego ostatniego energia wiążąca wynosi 22,7 kcal/mol (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ z uwzględnieniem poprawki BSSE), międzycząsteczkowa odległość $\text{H} \dots \text{H}$ wynosi 1,05 Å, czyli tak jak dla typowych wiązań kowalencyjnych, przeniesienie ładunku elektronowego z zasady Lewisa (BeH_2) do kwasu Lewisa (Cl_2OH^+) wynosi 353 milielektrony, o rząd wielkości więcej niż dla typowych oddziaływań międzycząsteczkowych. Rezultaty te wskazują na silnie kowalencyjny charakter oddziaływania. Podobnie dekompozycja energii oddziaływania dla układu $\text{Cl}_2\text{OH}^+ \dots \text{HBeH}$ pokazuje następujący udział poszczególnych wkładów energetycznych: El, EX, DEL i CORR (równanie 1), -13,3, +33,8, -43,1, -6,4 kcal/mol. Dominujący udział energii delokalizacji potwierdza kowalencyjny charakter oddziaływania.

Obok teorii AIM, inna topologiczna metoda jest w ostatnich latach coraz częściej stosowana do analizy różnych oddziaływań. Jest to metoda oparta na elektroneowej funkcji lokalizacji (ang. *the electron localization function*) wprowadzonej przez Becke i Edgecombe [51]. Metoda opracowana w oparciu o tę funkcję jest często określana skrótem ELF [52]. Analiza ELF różnych układów, w których występują wiązania diwodorowe informuje również o delokalizacji elektronów w oddziałujących podukładach [53, 54].

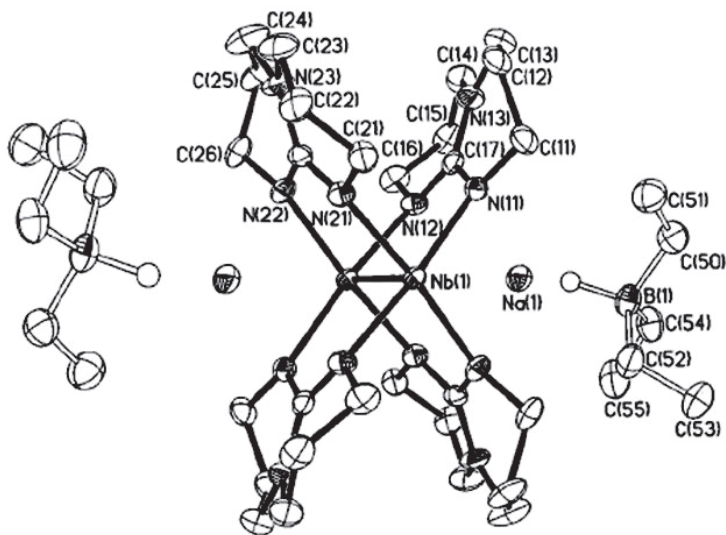
5. WIĄZANIE WODORKOWE (ODWROTNE WIĄZANIE WODOROWE)

Zwykle, w typowych wiązaniach wodorowych, które są zgodne z definicją Paulinga, wodór z nadmiarowym ładunkiem dodatnim znajduje się między dwoma elektroujemnymi atomami. Istnieją oddziaływania, gdzie wodór z nadmiarowym ładunkiem ujemnym znajduje się między dwoma elektrododatnimi atomami, początkowo takie oddziaływania nazwano „odwrotnymi wiązaniami wodorowymi” (ang. *inverse hydrogen bonds*) [55], później stosowano termin „wiązania wodorokowe” (ang. *hydride bonds*) [14], ponieważ wodoroki pełnią tu rolę zasad Lewisa. W tym przeglądzie będzie stosowany ten drugi termin, ponieważ pierwszy czasami stosowany jest również do specyficznych wiązań wodorowych, tzw. *blue-shifting hydrogen bonds* [56] (ze względu na ramy tego przeglądu *blue-shifting hydrogen bond* nie będzie tu omawiane).

Pierwsze obliczenia dla wiązań wodorokowych przeprowadzono w latach 90. ubiegłego wieku, dotyczyły one takich układów jak, Li-H...Li-H, H-Be-H...Li-H, H-Be-H...Li-CH₃ i H-B⁻(H)₃...Li-H [55]. Energia wiążąca obliczona na poziomie MP2/6-311++G(d,p) (uwzględniono poprawkę BSSE) dla tych układów wynosi odpowiednio 23,1, 5,3, 5,1 oraz 45,6 kcal/mol. W przypadku Li-H...Li-H mamy dwa równoległe dipole, dla kompleksu H-B⁻(H)₃...Li-H oddziaływanie jest wspomagane ładunkiem. W dwóch pozostałych przypadkach energia wiążąca wynosi około 5 kcal/mol, tak jak dla typowych wiązań wodorowych o średniej mocy.

Prowadzono również obliczenia dla bardzo silnych wiązań wodorokowych [14], rolę zasady Lewisa pełnił tu wodorek berylu, natomiast jony Li⁺, Na⁺ i Mg²⁺ rolę kwasów Lewisa. Analizowano następujące układy: H-Be-H...Li⁺, H-Be-H...Na⁺ i H-Be-H...Mg²⁺. Energie wiążące obliczone na poziomie MP2/aug-cc-pVQZ (uwzględniono poprawkę BSSE) wynosiły odpowiednio 18,3, 11,7 i 59,7 kcal/mol. We wszystkich przypadkach zaobserwowano znaczący udział energii delokalizacji. Przykładowo dekompozycja energii oddziaływania dla układu H-Be-H...Mg²⁺ pokazuje następujący udział poszczególnych wkładów (patrz równanie 1): El (-28,5 kcal/mol), EX (+16,0 kcal/mol), DEL (-52,2 kcal/mol) i CORR (-0,5 kcal/mol).

Istnieją nieliczne prace dotyczące wiązań wodorokowych, przykładowo tego typu oddziaływanie zaobserwowano w strukturze krystalicznej zawierającej związek niobu [57]. Fragment takiej struktury prezentuje Rysunek 2. W oddziaływaniu B-H...Na⁺ jon sodu pełni rolę kwasu Lewisa, natomiast wodór związany z borem jest ujemnym centrum zasady Lewisa. Odległość H...Na⁺ wynosi tutaj 2,17 Å.

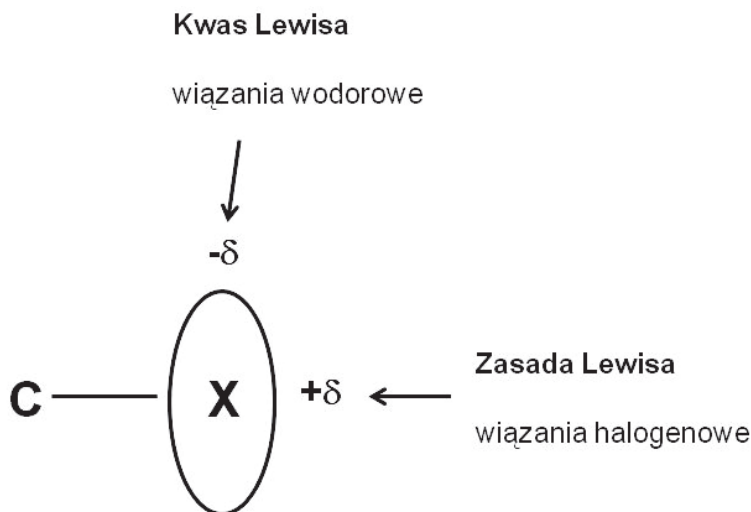


Rysunek 2. Fragment struktury krystalicznej zawierającej związek niobu.
 Figure 2. The part of the crystal structure containing niobium compound. Reprinted with permission from [57]. Copyright (1998) American Chemical Society.

6. WIĄZANIE HALOGENOWE

Fluorowce charakteryzują się dużą elektroujemnością i dlatego należałoby się spodziewać iż pełnią one rolę zasad Lewisa w różnego rodzaju oddziaływaniach. Jednakże zaobserwowano, iż atomy chlorowców połączone z atomem węgla (przyjmujemy tu oznaczenie C-X dla tego typu wiązań chemicznych) oddziałują często z elektroujemnymi centrami takimi jak na przykład tlen czy azot [58]. Zatem atomy chlorowców, co może zaskakiwać, pełnią rolę kwasów Lewisa. W literaturze w różny sposób oznaczane są takie oddziaływania, C-Hal...Y albo C-X...Y. X (albo Hal) oznacza, atom chloru, bromu lub jodu [12]. Oddziaływanie tego typu nazwano wiązaniem halogenowym. Wiązanie C-F nie uczestniczy w oddziaływaniach jako kwas Lewisa. Interesujące jest to dlaczego elektroujemne chlorowce mogą oddziaływać z zasadami Lewisa. Jeden z modeli zakłada, iż jest to spowodowane anizotropią rozkładu gęstości elektronowej wokół chlorowca (Schemat 8) [59]. Już we wczesnych pracach ubiegłego wieku wskazywano na tzw. anizotropię promieni van der Waalsa chlorowców [60]. Anizotropia rozkładu ładunku elektronowego, która może być przybliżona elipsoidą obrotową, jest przyczyną tego, iż w kierunku prostym do wiązania C-X obserwujemy nadmiar ładunku ujemnego. Zgodnie z kierunkiem tego wiązania występuje niedobór elektronów, czyli nadmiar ładunku dodatniego. Z tego powodu układy zawierające wiązanie C-X, zgodnie z jego kierunkiem oddziałują jako kwasy Lewisa. Zaobserwowano, iż wiązania halogenowe C-X...Y są

kierunkowe i liniowe, bądź kąt tego wiązania nieznacznie odbiega od 180° co jest zgodne z modelem. W kierunku prostopadłym do wiązania chlorowec oddziałuje jako zasada Lewisa, może wtedy uczestniczyć w oddziaływaniach z kwasami Lewisa a w szczególności w wiązaniach wodorowych.



Schemat 8. Anizotropia rozkładu gęstości elektronowej wokół atomu chlorowca
 Scheme 8. Anisotropy of the electron charge distribution around the halogen atom

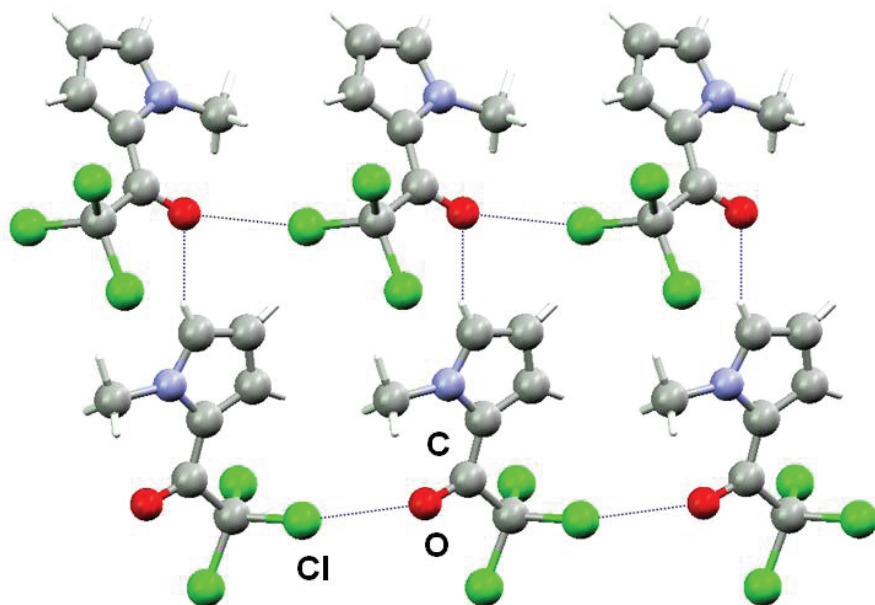
Interesujące jest to dlaczego chlor, brom i jod uczestniczą w wiązaniach halogenowych jako kwasy Lewisa natomiast fluor tak nie oddziałuje. Wydaje się, iż zjawisko to wyjaśnia zaproponowana w ostatnich latach przez Politzera i współpracowników koncepcja „dziury σ ” (σ -hole) [61–63]. Zgodnie z tą koncepcją w przypadku wiązań C-X (X=Cl, Br, I) obserwujemy dodatni potencjał elektrostatyczny na atomie X zgodnie z kierunkiem wiązania C-X, ujemną wartość potencjału obserwujemy w kierunku prostopadłym do tego wiązania. Przykładowo, w przypadku cząsteczki CF_3Cl obserwujemy dodatni potencjał na atomie chloru (wzdłuż wiązania C-Cl), ten rejon dodatniego potencjału został nazwany „dziurą σ ”. Ujemny potencjał obserwujemy na atomach fluoru oraz wokół atomu chloru w kierunku prostopadłym do wiązania C-X [61]. Analogiczne rezultaty otrzymano dla atomów bromu i jodu, w cząsteczkach CF_3Br i CF_3I , jednak „dziury σ ” są tu odpowiednio większe i „bardziej dodatnie” [61].

Koncepcja „dziury σ ” tłumaczy dodatkowo przyczyny występowania tego zjawiska. Politzer i współpracownicy analizowali cząsteczki CF_3X (gdzie X=F, Cl, Br, I) [61]. W tych cząsteczkach każdy atom X uczestniczy w wiązaniu σ_{CX} oraz posiada trzy niezwiązane pary elektronów, dwie pary to orbitale p, prostopadłe do wiązania C-X, trzecia para to formalnie orbital typu s, jednak ten ostatni jest w pewnym stopniu zhybrydyzowany z udziałem typu p wzdłuż wiązania C-X. Ten udział typu p wzdłuż C-X wynosi odpowiednio dla atomów F, Cl, Br oraz I, 24,9, 12,0, 8,5 oraz

8,4%. Większy udział p w hybrydyzacji powoduje większą redukcję „dziury σ ”, czyli dodatniego potencjału. W przypadku $X=F$ następuje całkowita redukcja, a zatem fluor nie może uczestniczyć w wiązaniach halogenowych jako kwas Lewisa. Całkowita redukcja w przypadku atomu fluoru ($X=F$) to nie tylko efekt większego udziału orbitalu p w opisanej wyżej hybrydyzacji, także polaryzacja wiązania C-X jest większa jeśli $X=F$, innymi słowy elektrony wiązania σ_{CX} są w większym stopniu „ściągane” na atom fluoru niż w przypadku innych chlorowców. Populacja elektronów σ_{CX} na atomie X wynosi dla atomów F, Cl, Br i I, odpowiednio 71,4, 53,1, 49,4, 45,7%. Autor tego przeglądu odsyła do odpowiednich artykułów Politzera i współpracowników, gdzie znajduje się dokładny opis koncepcji „dziury σ ” [61–63].

Koncepcje anizotropii rozkładu gęstości elektronowej oraz „dziury sigma” znajdują potwierdzenie w danych eksperymentalnych. Analiza wiązań halogenowych w strukturach krystalicznych pokazuje, że są to przede wszystkim układy liniowe bądź nieznacznie odbiegające od liniowości. Przykładowo, Rysunek 3 pokazuje fragment struktury krystalicznej chloro-pochodnej pirolu z zaznaczonym wiązaniem halogenowym typu C-Cl...O [64].

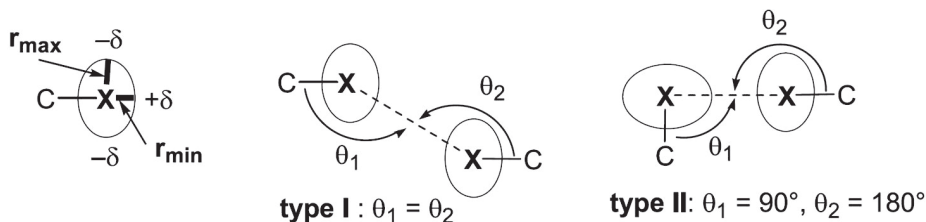
Przeprowadzono liczne obliczenia dotyczące układów z wiązaniem halogenowym włączając do analizy dekompozycję energii oddziaływania. Wnioski odnośnie natury tych oddziaływań nie są jednoznaczne. Niektóre z prac wskazują na kowalencyjny charakter tego typu oddziaływań [65], ponieważ obserwowany jest znaczący udział energii polaryzacji i energii przeniesienia ładunku. Inne prace informują o elektrostatycznej naturze wiązań halogenowych [62]. Trudno o jednoznaczne wnioski, ponieważ różne modele dekompozycji energii oddziaływania w różny sposób definiują poszczególne wkłady energetyczne. Istotne jest to, iż zgodnie z modelem „dziury σ ” oraz zdaniem Politzera i współpracowników wiązanie halogenowe jest przede wszystkim oddziaływaniem elektrostatycznym [61–63]. Interesujące jest to, w jakim stopniu następuje przeniesienie ładunku elektronowego z kwasu Lewisa do zasady Lewisa w przypadku wiązań halogenowych bowiem dla wiązań wodorowych takie przeniesienie następuje w większym stopniu dla układów z silniejszymi oddziaływaniami [24]. Przykładowo, obliczenia dla kompleksów bromobenzenu z różnymi zasadami Lewisa wskazują, że występuje tu sytuacja podobna jak dla wiązań wodorowych [66]. Dla wiązań halogenowych średniej mocy przeniesienie wynosi kilka milielektronów, jest mniejsze niż 10 me. Dla układów wspomaganym ładunkiem przeniesienie jest znacznie większe, dla układu $C_6H_5Br...OH^-$ wynosi 131 me (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVDZ).



Rysunek 3. Fragment struktury krystalicznej chloro-pochodnej pirolu. Widoczne wiązania halogenowe typu C-Cl...O.

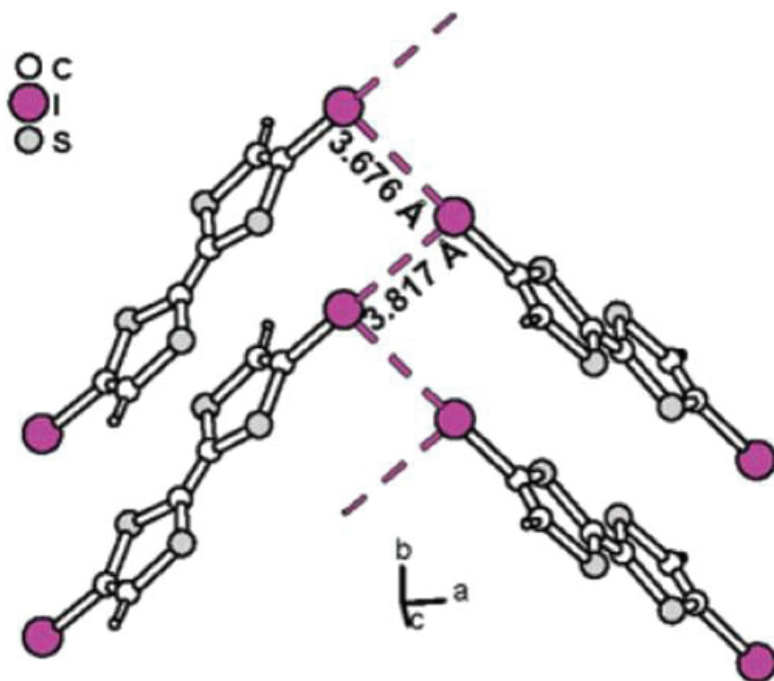
Figure 3. The part of the crystal structure of the chloro derivative of pyrrole. It is possible to see C-Cl...O halogen bonds. Reprinted with permission from [64]. Copyright (2007) Elsevier.

Wiązania dihalogenowe to szczególny przypadek wiązań halogenowych. Chlorkowec może pełnić rolę centrum kwasu lub zasady Lewisa, czyli możliwe są połączenia typu X...X [67]. Schemat 9 pokazuje możliwe typy takich połączeń. W drugim z przypadków, przedstawionych na schemacie, wiązania C-X oddziałujących podukładów powinny być w przybliżeniu prostopadłe zgodnie z modelem anizotropii rozkładu ładunku elektronowego wokół chlorowca. Rysunek 4 pokazuje przykład struktury krystalicznej, gdzie występują oddziaływania C-I...I-C. Atom jodu tej samej cząsteczki tetratiofulwenu oddziałuje jednocześnie jako kwas i jako zasada Lewisa.



Schemat 9. Dwa przypadki kierunkowości wiązań halogenowych.

Scheme 9. Two cases of the directionality of dihalogen bonds. Reprinted with permission from [67]. Copyright (2004) American Chemical Society.



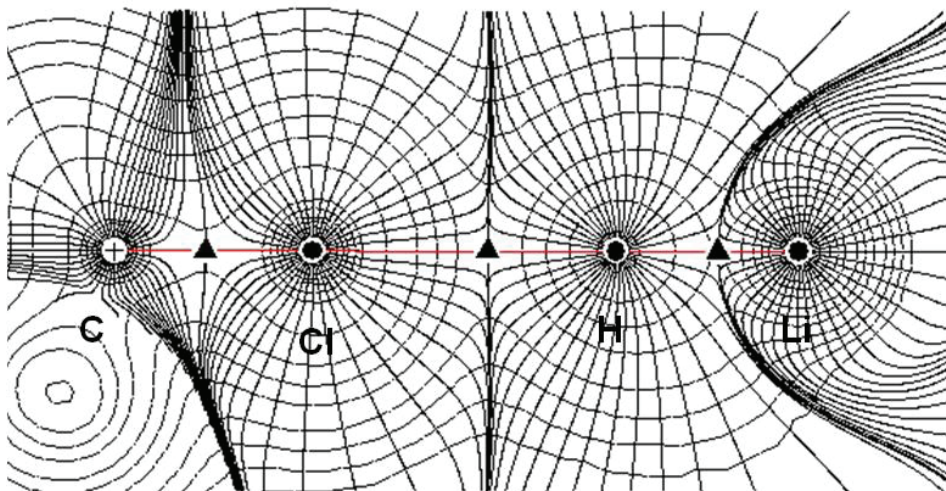
Rysunek 4. Fragment struktury krystalicznej pochodnej tetratiofulwalenu z wiązaniami dihalogenowymi typu C-I...I-C.

Figure 4. The part of the crystal structure of the tetrasubstituted tetrathiafulvalene with C-I...I-C dihalogen bonds. Reprinted with permission from [67]. Copyright (2004) American Chemical Society.

7. WIĄZANIE HALOGENOWO-WODORKOWE

Wiązanie halogenowo-wodorkowe, oznaczane jako C-X...H-Y, może być traktowane jako szczególny typ wiązania wodorkowego albo jako szczególny typ wiązania halogenowego, wykazuje bowiem cechy obydwu oddziaływań [15]. W tym przypadku chlorowec X jest centrum kwasowym Lewisa, wodór zaś centrum zasadowym. Analizowano teoretycznie układy gdzie występuje wiązanie halogenowo-wodorkowe [15]. Są to z reguły słabe oddziaływania, energie wiążące nie przekraczają 4 kcal/mol. Przykładowo dla układu $F_3CCl...HLi$ energia wiążąca wynosi 3,5 kcal/mol (obliczenia na poziomie MP2/aug-cc-pVTZ, uwzględniono poprawkę BSSE). Dekompozycja energii oddziaływania dla tego układu i podobnych wskazuje na elektrostatyczny charakter wiązania halogenowo-wodorkowego z pewnym, znacznie mniejszym udziałem delokalizacji i dyspersji. Przeszukanie bazy Cambridge Structural Database (CSD) [68] pokazuje tylko trzy struktury krystaliczne gdzie jest prawdopodobne istnienie wiązań halogenowo-wodorkowych [15] (w bazie CSD znajdują się dane dotyczące ponad pół miliona struktur krystalicznych związków organicznych i metalo-organicznych).

Rysunek 5 pokazuje mapę konturową gęstości elektronowej układu $F_3CCl...HLi$. Jest to przekrój zawierający atomy C, Cl, H i Li. Widoczne są atraktory, izoliny odpowiadające jednakowej gęstości elektronowej, ścieżki wiązań (kolor czerwony) oraz linie gradientu gęstości elektronowej.



Rysunek 5. Mapa konturowa gęstości elektronowej układu $F_3CCl...HLi$.
 Figure 5. Contour map of the electron density of the complex $F_3CCl...HLi$. Adopted with permission from [15]. Copyright (2006) American Chemical Society.

8. RÓŻNORODNOŚĆ ODDZIAŁYWAŃ KWAS LEWISA - ZASADA LEWISA

W tym przeglądzie rozpatrywano tylko wybrane oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa. Przykładowo, koncepcja „dziury- σ ” początkowo zastosowana do wyjaśnienia natury wiązań halogenowych została rozszerzona i w zasadzie można za jej pomocą wyjaśnić mechanizmy innego rodzaju oddziaływań [69]. Zaobserwowano występowanie dodatnich obszarów potencjału elektrostatycznego dla elektroujemnych pierwiastków siarkowców, w ten sposób takie pierwiastki jak tlen, siarka, czy selen mogą oddziaływać zarówno jako kwasy jak i jako zasady Lewisa, ponieważ charakteryzują się ujemnymi i dodatnimi obszarami potencjału elektrostatycznego [70]. W ten sposób „podobne przyciąga podobne”, Politzer i współpracownicy podają przykład dimeru Cl_2S gdzie istnieje kontakt międzycząsteczkowy $S...S$ oraz inne dimery niedotyczące już siarkowców, np. dimery $HOBr$ i FH_2As odpowiednio z kontaktami międzycząsteczkowymi $Br...Br$ oraz $As...As$. Interesujące są ostatnie prace Scheinera i współpracowników [71–73], gdzie autorzy rozpatrują oddziaływania typu $P...P$, $N...N$, $N...P$ oraz $N...S$, które również mogą być zaklasyfikowane jako oddziaływania kwas Lewisa–zasada Lewisa.

PODSUMOWANIE

Podsumowując warto nadmienić, iż w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tzw. oddziaływaniami niekowalencyjnymi (ang. *noncovalent interactions*), o czym świadczy rosnąca liczba publikacji. Jak już pisano w części wstępnej tego przeglądu, określenie „oddziaływania niekowalencyjne” może być trochę mylące. Jeśli ten termin obejmuje wszystkie oddziaływania, które nie są wiązaniami chemicznymi, wtedy należałoby rozpatrywać również takie układy jak dwa atomy helu, czy dimer metanu. Takie układy są stabilizowane przez oddziaływania dyspersyjne. Zdaniem autora tego przeglądu można mówić o pewnej pod-grupie oddziaływań niekowalencyjnych, gdzie oprócz dyspersyjnych, istotne są inne oddziaływania przyciągające. Są to oddziaływania elektrostatyczne, przeniesienia ładunku i polaryzacyjne. I znów termin oddziaływania niekowalencyjne może być tu trochę mylący, ponieważ w przypadku oddziaływań, które nie są typowymi wiązaniami chemicznymi oddziaływania polaryzacyjne i przeniesienia ładunku utożsamiane są z kowalencyjnym charakterem. Termin oddziaływania typu kwas Lewisa–zasada Lewisa wydaje się odpowiedni z następujących powodów. Informuje, iż donor elektronów oddziałuje z akceptorem elektronów czyli, iż dla takiego oddziaływania może następować przeniesienie ładunku elektronowego. Z tym efektem wiążą się inne niż dyspersyjne oddziaływania przyciągające. W przypadku oddziaływań kwas Lewisa–zasada Lewisa obserwujemy „kontakt” między dodatnio i ujemnie naładowanymi centrami. Nawet jeśli trudno zaobserwować tego typu kontakt, ze względu na niejednoznaczności w wyznaczeniu ładunków na atomach, to zgodnie z koncepcją „dziury σ ” obserwujemy oddziaływanie obszarów o dodatnim i ujemnym obszarze potencjału elektrostatycznego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [2] G. Zundel, *Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology*, [w:] *Adv. Chem. Phys.* Eds. I. Prigogine, S.A. Rice, J. Wiley, Vol. 111, 2000.
- [3] *Hydrogen-Transfer Reactions*, Eds. J.T. Hynes, J.P. Klinman, H.-H. Limbach, R.L. Schowen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [4] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] G.A. Jeffrey, W.Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 1304.
- [7] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Verlag-Chemie, Weinheim, 1995.
- [8] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1960.
- [9] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [10] *Hydrogen Bonding – New Insights*, Ed. S.J. Grabowski, Vol. 3 of the series: *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Ed. J. Leszczynski, Springer, 2006.

- [11] P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, *Non-Covalent Interactions. Theory and Experiment*. RSC Publishing, Cambridge, 2010.
- [12] P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* 2001, **7**, 2511.
- [13] P.A. Kollman, J.F. Liebman, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1142.
- [14] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 334.
- [15] P. Lipkowski, S.J. Grabowski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10296.
- [16] A.M. Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 184112.
- [17] K. Morokuma, K. Kitaura, [w:] *Molecular Interactions*, Eds. H.Ratajczak, W.J. Orville-Thomas, Vol. 1, 21–66, John Wiley and Sons Ltd. New York 1980.
- [18] W.A. Sokalski, S. Roszak, K. Pecul, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**, 153.
- [19] W.A. Sokalski, S. Roszak *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1991, **234**, 387.
- [20] J.J. Novoa, M.-H. Whangbo, J.M. Williams, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 4835.
- [21] L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, *Chem.Rev.*, 2005, **105**, 3513.
- [22] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [23] *Quantum Theory of Atoms in Molecules: Recent Progress in Theory and Application*, Eds. C. Matta, R.J. Boyd, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [24] S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 2597.
- [25] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11154.
- [26] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 9747.
- [27] P. Popelier, *Atoms in Molecules. An Introduction*, Pearson Education Limited, Prentice Hall, 2000.
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 3rd edition, 1960.
- [29] D.J. Suttor, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1105.
- [30] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5063.
- [31] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [32] M. Goswami, E. Arunan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8974.
- [33] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π Interaction, Evidence, Nature, and Consequences*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [34] S.J. Grabowski, J.M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 7223.
- [35] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3387.
- [36] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5823.
- [37] G.E. Doublerly, A.M. Ricks, B.W. Ticknor, W.C. McKee, P.v.R. Schleyer, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 1897.
- [38] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 13537.
- [39] R. Custelcean, J.E. Jackson, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1963.
- [40] J. Wessel, J.C. Lee, Jr., E. Peris, G.P.A. Yap, J.B. Fortin, J.S. Ricci, G. Sini, A. Albinati, T.F. Koetzle, O. Eisenstein, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2507.
- [41] N.V. Belkova, E.S. Shubina, E.I. Gutsul, L.M. Epstein, I.L. Eremenko, S.E. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **610**, 58.
- [42] K.N. Robertson, O. Knop, T.S. Cameron, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 727.
- [43] T.B. Richardson, S. de Gala, R.H. Crabtree, P.E.M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12875.
- [44] H. Cybulski, M. Pecul, J. Sadlej, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 5094.
- [45] S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 5551.
- [46] G. Orlova, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 4813.
- [47] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 565.

- [48] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, E. Dyguda, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6444.
- [49] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, 2007, **337**, 68.
- [50] S.J. Grabowski, W.A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 4331.
- [51] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5397.
- [52] B. Silvi, A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- [53] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.*, 2000, **555**, 75.
- [54] S. Berski, J. Lundell, Z. Latajka, *J. Mol. Struct.*, 2000, **552**, 223.
- [55] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4236.
- [56] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 4253.
- [57] E.A. Cotton, J.H. Matonic, C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6047.
- [58] H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1968, **68**, 587.
- [59] F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 5979.
- [60] S.C. Nyburg, W. Wong-Ng, *Proc. Royal Soc. London A*, 1979, **367**, 29.
- [61] P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha, Y. Ma, J.S. Murray, *J. Mol. Mod.*, 2007, **13**, 305.
- [62] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 7748.
- [63] J.S. Murray, K.E. Riley, P. Politzer, T. Clark, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1598.
- [64] E. Bilewicz, A. Rybarczyk-Pirek, A.T. Dubis, S.J. Grabowski, *J. Mol. Struct.*, 2007, **829**, 208.
- [65] M. Palusiak, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2010, **945**, 89.
- [66] Y.-X. Lu, J.-W. Zou, Y.-H. Wang, Y.-J. Jiang, Q.-S. Yu, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 10781.
- [67] M. Formigue, P. Batail, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5379.
- [68] F.H. Allen, J.E. Davies, J.E. Galloy, J.J. Johnson, O. Kennard, C.F. Macrave, E.M. Mitchel, J.M. Smith, D.G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1991, **31**, 187.
- [69] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Mod.*, 2009, **15**, 723.
- [70] P. Politzer, J.S. Murray, M.C. Concha, *J. Mol. Mod.*, 2008, **14**, 659.
- [71] S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 32.
- [72] M. Solimannejad, M. Gharabaghi, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024312.
- [73] U. Adhikari, S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 36.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 października 2011

