

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE

CHEMIA

Nr 50

ŁÓDŹ 2011



Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1086

CHEMIA

ZESZYT PIĘCDZIESIĄTY

ŁÓDŹ 2011

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
SCIENTIFIC BULLETIN OF THE TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ
BULLETIN SCIENTIFIQUE
DE L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE DE LODZ
НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ
ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
WISSENSCHAFTLICHE HEFTE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT IN LODZ

Redaktor Serii: **dr hab. inż. Bogdan Ptaszyński, prof. PŁ**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2011

Adres Redakcji – Адрес Редакции – Editor's Office
Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ
90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223
tel./fax (0-42) 684-07-93
e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl
www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISSN 0458-1555

Nakład 140 egz. Ark. Druk. 3,0 Papier offset. 80 g 70 x 100
Druk ukończono w grudniu 2011 r.
Wykonano w Drukarni Quick-Druk s.c., 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

SPIS TREŚCI – CONTENTS

Rafał Kruszyński – Propedeutyka kierunkowych oddziaływań między- cząsteczkowych. Wiązania wodorowe, oddziaływania asocjacji warstwowej i wiązania halogenowe	5
Introduction to Directional Intermolecular Interactions. Hydrogen Bonds, Stacking Interactions and Halogen Bonds	

RAFAŁ KRUSZYŃSKIWydział Chemiczny
Politechnika Łódzka**PROPEDEUTYKA KIERUNKOWYCH ODDZIAŁYWAŃ
MIĘDZYZĄSTECZKOWYCH. WIĄZANIA
WODOROWE, ODDZIAŁYWANIA ASOCJACJI
WARSTWOWEJ I WIĄZANIA HALOGENOWE**Recenzenci: **prof. dr hab. Urszula Rychlewska**
dr hab. Marcin Palusiak, prof. UŁ**1. Wstęp**

Wiążące niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe, zwłaszcza te wykazujące kierunkowość, leżą u podstaw praktycznie wszystkich procesów chemicznych i biochemicznych, a także mają znaczenie w wielu zjawiskach fizykochemicznych. Istnienie wiązań wodorowych jest odpowiedzialne za życie na ziemi, ponieważ dzięki wiązaniom wodorowym $O-H\cdots O$ woda pod ciśnieniem 1 atmosfery wrze w temperaturze $100^{\circ}C$, a krzepnie w temperaturze $0^{\circ}C$. Za strukturę jednej z podstawowych cząsteczek biologicznych – DNA – również są odpowiedzialne oddziaływania międzycząsteczkowe. Brak wiązań wodorowych i oddziaływań asocjacji warstwowej uniemożliwiłby powstanie podwójnej helisy DNA, jak również udaremniłby proces replikacji i transkrypcji DNA.

Generalnie niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe zwykło dzielić się na cztery podstawowe grupy (choć nie jest to podział w pełni merytorycznie uzasadniony i jednoznaczny¹): wiązania wodorowe i oddziaływania pokrewne (w tym wiązania halogenowe, oddziaływania asocjacji warstwowej etc.), wiązania jonowe, szeroko pojęte oddziaływania van der Waalsa (w tym między innymi siły Keesoma, Debye'a i siły dyspersyjne Londona) i oddziaływania hydrofobowe², przy czym choć wszystkie te oddziaływania odgrywają ważną rolę w stabilizacji cząstek w roztworze i fazie stałej^{3,4} tylko pierwszą z tych grup można uznać za w pełni kierunkową⁵.

Za odkrywców kierunkowych wiążących oddziaływań międzycząsteczkowych uważa się Wernera i Hantzschę, którzy w swych pracach z początku XX wieku używali terminu Nebenvalenz^{6,7} (pol. wartościowość poboczna lub

wartościowość uboczna) do opisanie oddziaływań w solach amonowych, które to oddziaływania współcześnie należy nazwać wiązaniami wodorowymi. Następnie sporadyczne tylko prace dotyczyły oddziaływań przez przestrzeń^{8,9}, aż do prac Paulinga z lat 30. XX wieku^{10,11} który po raz pierwszy użył terminu wiązanie wodorowe. Od tego czasu nastąpił gwałtowny rozwój badań oddziaływań międzycząsteczkowych, najpierw silnych i średniej mocy wiązań wodorowych^{12,13,14}, a następnie słabych wiązań wodorowych^{15,16}, oddziaływań asocjacji warstwowej¹⁷, wiązań halogenowych¹⁸ i innych.

Współcześnie do grupy kierunkowych wiążących niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych zwykło się zaliczać wszelkiego typu wiązania wodorowe, oddziaływania asocjacji warstwowej i wiązania halogenowe. Prócz tego występują jeszcze między innymi oddziaływania anion— π ¹⁹ i oddziaływania π — π w niearomatycznych układach zdelokalizowanych, które również są zaliczane do grupy niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych, ale w tych ostatnich przypadkach wiążący charakter oddziaływań jest dyskusyjny i niejednoznaczny²⁰. Wyróżnia się również jako oddzielną grupę oddziaływania kation— π , ale z formalnego punktu widzenia należy je zaklasyfikować do wiązań wodorowych w przypadku kationów organicznych i kationów niemetalu (na przykład wiązania $C-NH_3^+ \cdots \pi$ z atomem akceptora położonym w linii wiązania C—N) lub do wiązań koordynacyjnych w przypadku kationów metali (na przykład wiązania $K \cdots \pi$ lub $Ru \cdots \pi$)^{21,22,23}. Dlatego też niniejsza monografia skupia się głównie na wiązaniach wodorowych, oddziaływaniach asocjacji warstwowej i wiązaniach halogenowych, ze szczególnym uwzględnieniem pewnych interesujących aspektów tychże oddziaływań.

2. Wiązania wodorowe

Wiązania wodorowe są jednym z najszerzej badanych typów wiążących niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych, przy czym niektóre podgrupy tych wiązań, takie jak słabe wiązania wodorowe zawierające na przykład donor C—H lub atom selenu pełniący funkcję akceptora, są badane stosunkowo od niedawna^{16,24}. Również niektóre właściwości wiązań wodorowych, takie jak na przykład energia nie są tak powszechnie studiowane jak uprzywilejowana geometria czy też właściwości spektroskopowe²⁵.

Według klasycznej definicji wiązanie wodorowe to wiążące oddziaływanie przez przestrzeń (wewnątrz lub międzycząsteczkowe) składające się z donora wiązania wodorowego (D—H) zbudowanego z atomu wodoru związanego kowalencyjnie z innym atomem (lub jonem) oraz z akceptora wiązania wodorowego (A) będącego atomem (lub jonem) elektronodonorowym, akceptor wiązania wodorowego (donor elektronów) częściowo „oddaje” gęstość elektronową (z reguły wolną parę elektronową) donorowi wiązania wodorowego (akceptorowi elektronów) (rys. 1). Warunkiem koniecznym jest występowanie

jakiegokolwiek orbitalu zdolnego przyjąć elektrony w obrębie donora wiązania wodorowego. Początkowo uważano, że tylko atomy wodoru związane z silnie elektroujemnym pierwiastkiem¹⁴ (o elektroujemności około 3 lub większej) mogą stanowić donory wiązania wodorowego ze względu na wystąpienie znacznej polaryzacji wiązania D—H i w związku z tym tworzenie cząstkowego ładunku dodatniego ($\delta+$) na atomie wodoru. W drugiej połowie XX wieku rozszerzono donory wiązania wodorowego najpierw o układy zawierające atom wodoru związany z atomem o zbliżonej elektroujemności ze względu na fakt, że nawet niewielka różnica elektroujemności jest wystarczająca do powstania wiązania polarnego (np. $C(\delta-)-H(\delta+)$)²⁶, a następnie o układy, w których nie występuje polaryzacja donora wiązania wodorowego lub następuje polaryzacja odwrotna ($D(\delta+)-H(\delta-)$), ponieważ nie tylko siły elektrostatyczne (przyciągające i odpychające) są odpowiedzialne za powstanie wiązania wodorowego²⁷. Pozostałe składowe, takie jak przeniesienie ładunku pomiędzy donorem a akceptorem czy też delokalizacja ładunku mają z reguły wyraźnie mniejszy wkład w oddziaływanie niż składowe elektrostatyczne, a niektóre efekty, takie jak dyspersja elektronów są praktycznie bez znaczenia eksperymentalnego, ponieważ w przypadku typowych wiązań wodorowych ich udział w całkowitym oddziaływaniu jest zaniedbywalnie mały²⁸. Wspomniane poszerzenie grupy oddziaływań międzycząsteczkowych nazywanych wiązaniami wodorowymi doprowadziło do usunięcia z definicji warunku o przyjmowaniu elektronów przez donor i oddawaniu ich przez akceptor i współcześnie uznaje się, że wiązanie wodorowe to każde oddziaływanie wiążące przez przestrzeń, w które uwikłany jest atom wodoru związany wiązaniem kowalencyjnym z jakimkolwiek atomem niewodorowym^{14,i}.



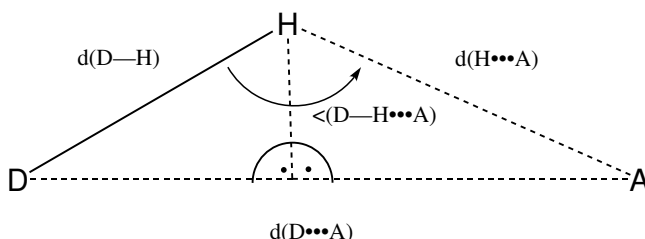
Rysunek 1. Schemat klasycznego wiązania wodorowego

Ponieważ wiązanie wodorowe składa się formalnie z trzech atomów, to do pełnego opisu jego geometrii, analogicznie jak to ma miejsce w przypadku trójkąta, wystarczy podać trzy parametry geometryczne, w tym jedną odległość międzyatomową, ponieważ każdy trójkąt można podzielić na dwa trójkąty prostokątne (rys. 2). Zwyczajowo do wyrażenia geometrii wiązania wodorowego podaje się trzy odległości [$d(D-H)$, $d(H\cdots A)$, $d(D\cdots A)$] i jeden kąt [$\angle(D-H\cdots A)$] (rys. 2), przy czym jedna z tych wartości jest redundantna i może zostać

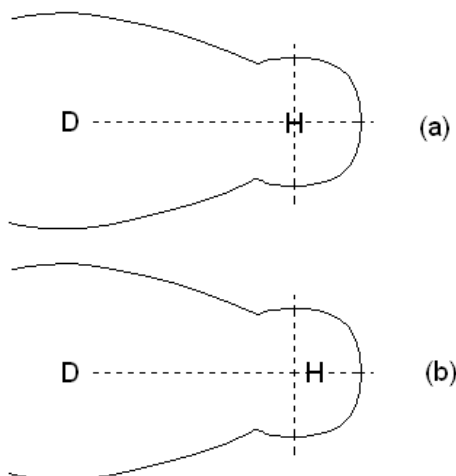
ⁱ Nadmienić w tym miejscu należy, że w momencie zakończenia przygotowań do druku niniejszej propedeutyki jest opracowywana przez IUPAC nowa definicja wiązania wodorowego i jej wersja robocza (w trakcie dyskusji publicznej) brzmi „Wiązanie wodorowe to przyciągające oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, gdzie X ma większą elektroujemność niż H, i atomem lub grupą atomów tej samej lub innej cząsteczki, w którym to oddziaływaniu istnieje dowód tworzenia wiązania”. Tym samym wyklucza ona oddziaływania nazywane do tej pory odwrotnymi wiązaniami wodorowymi z grupy wiązań wodorowych.

pominięta bez powodowania niejednoznaczności opisu geometrii wiązania wodorowego. W przypadku czysto geometrycznych rozważań szczególną uwagę należy zwrócić na położenie atomu wodoru, ponieważ część technik badawczych, w tym jedna z najbardziej popularnych – rentgenografia strukturalna, nie bada położenia jąder atomów wodoru a jedynie gęstość elektronową i tym samym polaryzacja wiązania (a co za tym idzie przemieszczenie gęstości elektronowej) prowadzi do zakładania położenia jąder atomów wodoru bliżej atomu, z którym są one związane niż ma to miejsce w rzeczywistości (rys. 3). Przy założeniu że to położenie jądra definiuje położenie atomu wodoru^{i,29,30}, różnice systematyczne pomiędzy tym położeniem a środkiem gęstości elektronowej atomu wodoru mogą prowadzić do błędnych wartości wyznaczonych lub obliczonych na tej podstawie właściwości atomowych, na przykład do błędnego wyznaczenia ładunków atomowych opartych o obliczenia kwantowo-mechaniczne w punkcie stacjonarnym z wykorzystaniem jako danych wejściowych parametrów pozycyjnych atomów uzyskanych na podstawie metod rentgenowskich wyznaczania struktury. Rozwiązaniem tego problemu jest normalizacja położenia atomów wodoru, to jest przesuwanie atomu wodoru od atomu, z którym jest on związany wzdłuż osi wiązania D—H aż wiązanie osiągnie długość wyznaczoną z pomiarów neutronograficznych lub, w przypadku braku danych neutronowograficznych, do odległości wyznaczonej metodami spektroskopowymi dla fazy gazowej. W przypadku obliczeń kwantowo-mechanicznych można też optymalizować wyłącznie położenia atomów wodoru przy „zamrożeniu” geometrii atomów niewodorowych. Tym samym, w relatywnie krótkim czasie, można otrzymać rzeczywiste położenia jąder atomów wodoru pozwalające na poprawne odwzorowanie właściwości elektronowych w bezpośrednim otoczeniu jąder atomów. Nadmienić należy, że w najnowszych badaniach wykazano (dla wybranych słabych wiązań wodorowych) niewielki wpływ położenia jądra atomu wodoru na energię wiązania wodorowego. Na przykład w przypadku 5-(2-halogenoetoksy)-2,3-dihydro-1,4-benzodooksyn różnica energii wiązania wodorowego pomiędzy układem o zoptymalizowanych i niezoptymalizowanych położeniach atomów wodoru jest mniejsza niż 2%³¹.

ⁱ Założenie to ma w większym stopniu znaczenie historyczne i zwyczajowe niż merytoryczne, ponieważ atom składa się z jądra atomowego i elektronów, i w przypadkach gdy środek gęstości elektronowej ma inne położenie niż środek jądra równie dobrze można założyć, że atom znajduje się w każdym z tych dwóch punktów.²⁹ Rozpatrując atom w kategoriach jego masy, sensowniejsze może wydawać się zakładanie atomu w środku ciężkości jądra, ale rozpatrując atom jako element układu połączonego wiązaniami lub oddziaływaniami chemicznymi, praktyczniejsze jest zakładanie atomu w środku gęstości elektronowej.³⁰



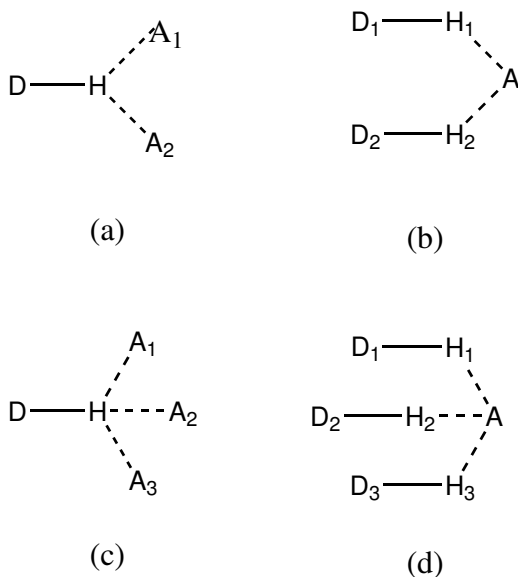
Rysunek 2. Opis geometryczny wiązania wodorowego



Rysunek 3. Położenie atomu wodoru wyznaczone w oparciu o środek eksperymentalnej gęstości elektronowej (a) i położenie jądra atomu wodoru (b)

Wiązania wodorowe są częstokroć dwu lub wielokrotnie rozgałęzione zarówno względem grupy donorowej, jak i względem akceptora wiązania wodorowego (rys. 4). Pozornie należałoby oczekiwać, że wiązania rozgałęzione będą miały mniejszą energię niż nierozgałęzione, ze względu na fakt dzielenia gęstości elektronowej akceptora wiązania wodorowego pomiędzy dwa lub więcej donorów wiązania wodorowego lub też ze względu na przyjmowanie przez donor wiązania wodorowego gęstości elektronowej od dwóch lub więcej atomów pełniących funkcję akceptora wiązania wodorowego. W tym ostatnim przypadku każde kolejne oddziaływanie powinno zmniejszać ładunek dodatni na atomie wodoru, a tym samym prowadzić do powstania wiązania słabszego i równocześnie osłabiać wiązania już istniejące. Hipoteza ta, zgodna z czysto elektrostatycznym modelem oddziaływań, nie jest jednak prawdziwa, ponieważ wykazano, że wodorowe wiązania rozgałęzione mogą być nawet kilkukrotnie silniejsze niż wiązania nierozgałęzione, o bardzo zbliżonych (lub takich samych w granicach błędu eksperymentalnego) parametrach geometrycznych, ze względu na bardziej złożony, niż tylko elektrostatyczny, charakter oddziaływań. Przykładem może być

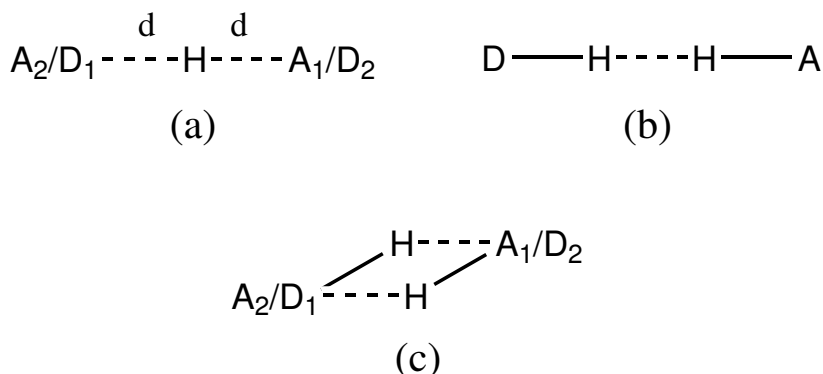
dwukrotnie rozgałęzione względem donora wiązanie pierwszorzędowej grupy aminowej z jonem azotanowym(V) w azotanie(V) 2-amino-5-chloro-1,3-benzoksazol-3-niowym o energii jednego z wiązań składowych równej 5.8 kcal/mol i przy tym ponad dwa razy większej niż analogiczne wiązanie nierozgałęzione (w tej samej soli) o energii 2.1 kcal/mol³².



Rysunek 4. Rozgałęzione wiązanie wodorowe: (a) dwukrotnie rozgałęziony donor wiązania wodorowego, (b) dwukrotnie rozgałęziony akceptor wiązania wodorowego, (c) trójkrotnie rozgałęziony donor wiązania wodorowego, (d) trójkrotnie rozgałęziony akceptor wiązania wodorowego

Szczególnym przypadkiem wiązania wodorowego jest symetryczne wiązanie wodorowe (rys. 5.a)³³. Powstaje ono wtedy, gdy atom wodoru lokuje się idealnie w połowie odległości pomiędzy donorem a akceptorem wiązania wodorowego i w stanie stałym jest najczęściej związane z występowaniem atomu wodoru na elemencie symetrii krystalograficznej. W tym podtypie wiązania wodorowego z reguły trudno jest jednoznacznie określić, który atom pełni funkcję donora wiązania, a który akceptora wiązania, a w przypadku wiązań z atomami niewodorowymi powiązanymi elementem symetrii jest to z definicji niemożliwe (oba atomy pełnią równocześnie funkcję donora i akceptora). Jakkolwiek jednoznacznie udowodnione zostało za pomocą metod obliczeniowych i eksperymentalnych występowanie symetrycznych wiązań wodorowych w niektórych układach^{34,35}, to takie wiązania wodorowe występują rzadziej niż to się powszechnie uważa. W przypadku badań rentgenograficznych struktury występowanie elementu symetrii w bezpośrednim otoczeniu atomu wodoru może

prorowadzić do częściowego rozmycia wyznaczonej gęstości elektronowej i tym samym niejednoznaczności położenia atomu wodoru³⁶. Kryteria spektroskopowe również są często niejednoznaczne i nawet występowanie charakterystycznego dla symetrycznych wiązań wodorowych osłabienia absorpcji w widmie IR w zakresie 800-850 cm⁻¹³⁷ nie dowodzi występowania symetrii oddziaływań, ponieważ pewne efekty strukturalne (na przykład rozgałęzianie wiązań wodorowych) również prowadzą do osłabienia absorpcji w wyżej wspomnianym zakresie³⁸. Występowanie pewnych efektów spektroskopowych jest warunkiem koniecznym, ale nie dostatecznym istnienia symetrycznych wiązań wodorowych, dlatego też badania strukturalne z wykorzystaniem metod rentgenowskich, nawet podbudowane badaniami spektroskopowymi, mogą prowadzić do mylnej interpretacji typowych wiązań wodorowych jako symetrycznych wiązań wodorowych. W sukurs mogą tu przyjść metody neutronograficzne lub metody obliczeniowe (*vide* rozdział 5) i te ostatnie są niepomniernie częściej wykorzystywane ze względu na o wiele łatwiejszy dostęp do komputerów o dużej mocy obliczeniowej niż do źródeł neutronów.

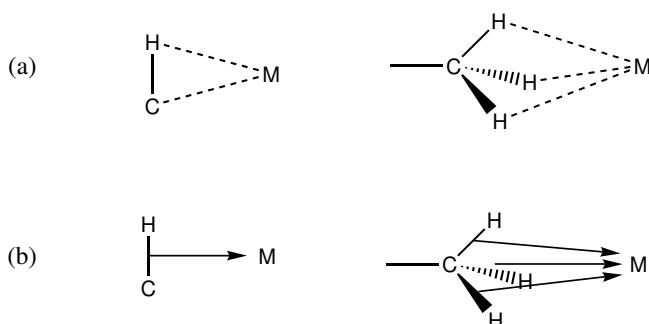


Rysunek 5. Schematyczna reprezentacja symetrycznego wiązania wodorowego (a), wiązania diwodorowego (b) i podwójnego wiązania wodorowego (c). Indeksy dolne oznaczają odpowiednio pierwszy i drugi donör lub akceptor

Kolejnym wyróżnianym podtypem jest wiązanie diwodorowe. Zgodnie z pierwotną definicją występuje ono wtedy, kiedy akceptorem jest atom wodoru posiadający cząstkowy ładunek ujemny^{39,40}, przy czym niektórzy autorzy jako akceptor traktują całe ugrupowanie $H(\delta^-) \text{---} A(\delta^+)$. Najbardziej pospolitymi atomami niewodorowymi akceptora są metale przejściowe lub borowce. Ponieważ z formalnego punktu widzenia do utworzenia wiązania wodorowego nie jest potrzebna polaryzacja donora lub akceptora, to definicja wiązania diwodorowego musi być rozszerzona o wszystkie układy zawierające dwa atomy wodoru o dowolnym ładunku cząstkowym. Tym samym definicja uogólniona mówi, że wiązanie diwodorowe to każde oddziaływanie wiążące przez przestrzeń pomiędzy dwoma atomami wodoru związanymi z jakimikolwiek atomami

niewodorowymi. Tak rozszerzona definicja obejmuje również szczególne przypadki, na przykład podwójnych wiązań wodorowych (atom niewodorowy donora jest zarazem atomem akceptorowym drugiego wiązania wodorowego i *vice versa*; rys. 5.c), w których występuje wiążące oddziaływanie pomiędzy atomami wodoru²¹.

Jak już wspomniano rozszerzenie definicji wiązania wodorowego pozwoliło traktować jako donory wiązania układy, w których występuje polaryzacja odwrotna $D(\delta+)—H(\delta-)$ ^{41,42,43}. W oparciu o to czysto elektrostatyczne kryterium, wyróżnia się kolejną podgrupę wiązań wodorowych – odwrotne wiązania wodorowe⁴⁴. Bezpośrednio po wprowadzeniu tego pojęcia uznano je za wadliwe⁴⁵, ponieważ w oparciu o pierwszą definicję wiązania diwodorowego prowadziło ono do uznania wiązań diwodorowych za podgrupę wiązań odwrotnych ze względu na fakt, że pierwotnie wiązanie diwodorowe musiało zawierać atom wodoru posiadający cząstkowy ładunek ujemny. Wspomniane wyżej uściślenie definicji wiązania diwodorowego pozwoliło jednak na jednoznaczne rozróżnienie wiązań diwodorowych i odwrotnych wiązań wodorowych. W szczególnych przypadkach (na przykład w wodorkach metali⁴⁶) wiązanie diwodorowe może być oczywiście również wiązaniem wodorowym odwrotnym.



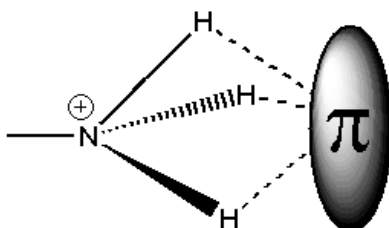
Rysunek 6. Schemat oddziaływań agostycznych (a) i kierunek przeniesienia gęstości elektronowej (b) w grupie CH i CH₃

Ostatnią ważniejszą grupą wiązań wodorowych są oddziaływania agostyczne^{47,48}. W tym przypadku definicja nie jest jednoznaczna i różni się w zależności od autorów. I tak oddziaływania agostyczne to oddziaływania w układzie składającym się z atomu wodoru związanego kowalencyjnie z atomem metalu przejściowego i z atomem węgla⁴⁷ lub bliskie kontakty pomiędzy ugrupowaniem C—H a atomem metalu⁴⁹ lub też oddziaływania pomiędzy elektronoakceptorowym, kwaśnym (w kategoriach Lewisa⁵⁰) atomem metalu a elektronodonorowym wiązaniem σ pomiędzy atomem węgla i wodoru⁴⁵. Ponieważ we wszystkich zaobserwowanych przypadkach wiązanie C—H działa w sposób „chelatuujący” w stosunku do atomu metalu (rys. 6), to ostatnia przytoczona definicja wydaje się

najtrafniejsza, przy czym nazbyt ograniczająca ze względu na narzucony charakter donora i akceptora elektronów.

2.1. Kryteria istnienia wiązań wodorowych

Jest wiele różnorodnych kryteriów istnienia wiązań wodorowych i są one wykorzystywane głównie w zależności od posiadanych (lub możliwych do uzyskania) danych pomiarowych. Podstawowym i najczęściej wykorzystywanym kryterium istnienia wiązań wodorowych jest kryterium geometryczne, przy czym jest ono możliwe do wykorzystania jedynie wtedy, gdy znane są dane geometryczne wiązania wodorowego. Pierwsze prace dotyczące kryterium geometrycznego zakładały, że warunkiem wystarczającym, a przy tym nie koniecznym, jest występowanie atomu wodoru i akceptora w odległości krótszej niż suma promieni van der Waalsa⁵¹. Ze względu na nieściśle wyznaczenie położenia atomu wodoru za pomocą wielu technik eksperymentalnych, przyjmowano również kryterium występowania atomu niewodorowego donora i akceptora w odległości mniejszej niż suma promieni van der Waalsa⁵², przy czym to kryterium było zbyt rygorystyczne i prowadziło do zbytniego ograniczenia ilościowego znajdowanej grupy wiązań wodorowych (zwłaszcza w przypadku, gdy wiązania wodorowe były liniowe lub bliskie liniowym i odległość atom niewodorowy donora – atom akceptora była bliska sumie odległości atom niewodorowy donora – atom wodoru i atom wodoru – atom akceptora)²⁶. Kąt $D-H\cdots A$ w przypadku typowych wiązań wodorowych najczęściej jest zbliżony do 180° ⁵³, przy czym dla specyficznych układów (w zależności od otoczenia i właściwości donora oraz akceptora) może wynosić nawet mniej niż 90° ⁵⁴. Dwa szczególne przypadki wiązań wodorowych (oddziaływania agostyczne i wiązania kation $\cdots\pi$) charakteryzują się szczególnie niskimi wartościami kątów $D-H\cdots A$ ze względu na T-kształtny charakter oddziaływań agostycznych (preferowany kąt $C-H\cdots M$ jest typowo mniejszy niż 90° ; rys. 6b) i występowanie akceptora w osi środkowej „wnęki” kationu organicznego w przypadku wiązań kation $\cdots\pi$ (rys. 7). Ponieważ wiadome jest, że oddziaływania międzycząsteczkowe nie zależą jedynie od odległości, ale również od topologii gęstości elektronowej i jej lokalnych wartości, to kryteria geometryczne, jakkolwiek powszechnie wykorzystywane, są czasami zawodne. I tak, użycie tego samego kryterium geometrycznego może prowadzić do pominięcia istniejących wiążących oddziaływań międzycząsteczkowych lub, odwrotnie, zinterpretowania jako wiązania wodorowe krótkich kontaktów o charakterze niewiążącym⁵⁵. Tym samym należy pamiętać, że choć w większości przypadków kryterium geometryczne jest wystarczające, to właściwe jest weryfikowanie istnienia wiązań wodorowych innymi metodami eksperymentalnymi lub teoretycznymi.



Rysunek 7. Schemat wiązań kation••• π na przykładzie grupy C—NH₃⁺

Drugą, również relatywnie popularną grupą kryteriów istnienia wiązań wodorowych są kryteria spektroskopowe. Wśród metod spektroskopowych najpopularniejsza jest spektroskopia IR ze względu na prostotę stosowania do wszystkich stanów skupienia i relatywnie niskie koszty zarówno aparaturowe, jak i pomiarowe. Tworzenie się wiązań wodorowych prowadzi do poszerzenia pasm absorpcji donora związanych z drganiami rozciągającymi i przesunięcia ich do niższych częstości ze względu na osłabienie stałych siłowych drgań. Drgania zginające grup D—H również ulegają osłabieniu, lecz efekt ten jest niewielki i często nie jest obserwowany w eksperymentalnych widmach związków³⁸. Analogiczne zależności obserwuje się również w przypadku techniki rozproszeniowej w zakresie podczerwieni, to jest w spektroskopii Ramana. Wśród używanych technik spektroskopowych znajduje się również spektroskopia NMR (zarówno cieczy, jak i ciał stałych), w której powstanie wiązania wodorowego prowadzi w widmie ¹H-NMR do przesuwania się sygnału protonu w kierunku niższego pola³⁸. Niestety, w przypadku większości metod spektroskopowych inne (niż wiązania wodorowe) czynniki mogą wpływać na przesunięcia sygnałów w widmach (np. polaryzacja wiązań może wpływać na przesunięcia pasm IR) i dlatego też częstokroć rutynowe pomiary nie są wystarczające, a nawet mogą dawać sprzeczne informacje³⁶.

Rozwiązaniem problemów wynikających z rutynowych badań strukturalnych i spektroskopowych jest wyznaczenie realnej gęstości elektronowej⁵⁶ w kryształach. Ze względu na specyfikę pomiarów nie wszystkie związki mogą być badane tą metodą, jednakże poznanie rzeczywistego rozkładu gęstości elektronowej pozwala na śledzenie deformacji występujących pod wpływem oddziaływań i tym samym rzeczywiste określenie wiązań wodorowych.

Prócz wyżej wspomnianych stosuje się również inne techniki doświadczalne badania wiązań wodorowych (takie jak na przykład skaningowa mikroskopia tunelowa³⁵, spektroskopia Mössbauera⁵⁷, techniki mikrofalowe⁵⁸ czy też refraktometria⁵⁹), ale mają one w chwili obecnej bardzo ograniczone zastosowanie.

Z definicji wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem wiążącym, tym samym, jeżeli dla jakiegokolwiek układu (zawierającego atom wodoru związany wiązaniem kowalencyjnym z jakimkolwiek innym atomem) można wykazać wiążący charakter oddziaływania, to udowodnione zarazem jest istnienie wiązania

wodorowego w danym układzie. To nader proste i przy tym jednoznaczne kryterium jest jednak bardzo trudne do zastosowania ze względu na problemy eksperymentalne w wyznaczeniu rzeczywistej energii wiązania wodorowego. Podstawowymi technikami stosowanymi do wyznaczania wspomnianej energii jest kalorymetria, spektroskopia IR oraz pośrednio metody elektrochemiczne (głównie techniki konduktometryczne, potencjometryczne i polarograficzne) i fizyczne (pomiar ciśnienia). Metody te pozwalają na wyznaczenie stałych równowagi dysocjacji wiązań wodorowych, a następnie obliczenie zmian energii swobodnej i entalpii tworzenia wiązania wodorowego, lub też, w szczególnych przypadkach, na bezpośrednie oznaczenie zmian energii swobodnej/entalpii tworzenia wiązania wodorowego. Ponieważ energia wiązań wodorowych jest różnorodna i zależy od wielu czynników (najslabsze zaobserwowane wiązania wodorowe mają energię rzędu ułamków kcal/mol³², a energia najsilniejszych wynosi ponad 40 kcal/mol⁶⁰), to w niektórych przypadkach oznaczona wartość energii wiązania wodorowego jest mniejsza niż błąd eksperymentalny, a nadmienić należy jest on znaczny i może wynosić aż do 3 kcal/mol²⁶. Tym samym, zwłaszcza w przypadku słabych wiązań wodorowych, kryterium energetyczne nie może być zastosowane w oparciu o dane eksperymentalne. Ponadto pomiary zmian energii swobodnej dotyczą w większości przypadków więcej niż jednego wiązania wodorowego (lub więcej niż jednego typu oddziaływań przez przestrzeń) i tym samym, o ile można określić energię sumaryczną grupy oddziaływań, o tyle niemożliwe jest określenie energii poszczególnych składowych.

W sukurs przy badaniu charakteru i siły wiązań międzycząsteczkowych mogą przyjść metody obliczeniowe. Ostatnimi czasy, ze względu na powszechną dostępność i relatywnie niski koszt eksperymentu obliczeniowego, metody *ab initio* są coraz częściej i powszechniej stosowane. Dlatego też metodom tym poświęcono osobny rozdział w niniejszym opracowaniu.

2.2. Energia wiązań wodorowych

Jak już wspomniano energia wiązań wodorowych jest bardzo różna i waha się od ułamków do kilkudziesięciu kcal/mol. Przyjęto *a priori* pewne ogólne, powszechnie uznane^{26,45}, granice dzielące wiązania wodorowe na słabe, średniej mocy i silne (tabela 1)⁶⁰ i powiązano je z właściwościami fizykochemicznymi wiązań wodorowych oraz rodzajem donorów i akceptorów. Ze względu na arbitralność wartości podanych w tabeli 1, mają one tylko pogładowe znaczenie i dotyczą układów najbardziej typowych. W szczególnych przypadkach zaobserwowano wiązania N—H•••O o energiach niższych niż 3 kcal/mol, a nawet krótkie kontakty N—H•••O o charakterze niewiążącym⁵⁵. Są też znane słabe wiązania wodorowe C—H•••π o odległości pomiędzy donorem i akceptorem wybiegającej znacznie poza limit 4 Å³¹. Analogicznie nie zawsze występowanie

wiązań średniej mocy powoduje ponad 10% przesunięcie pasm w widmach IR odpowiadających donorom uwikłanym w wiązania wodorowe średniej mocy⁶¹.

Tabela 1. Wybrane właściwości wiązań wodorowych

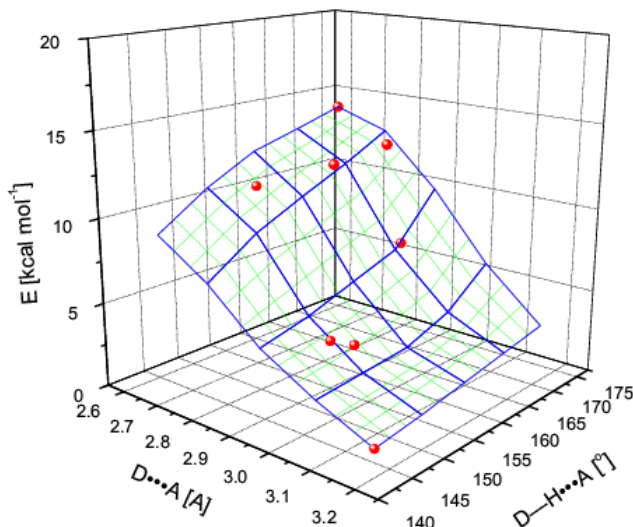
Rodzaj wiązania wodorowego	Silne	Średniej mocy	Słabe
Energia oddziaływania [kcal/mol] ⁶⁰	>14	4-15	0-4
Wielkość przesunięcia pasma [§] w widmie IR [%] ³⁸	~ 25	10-25	<10
Wielkość przesunięcia pasma [§] w widmie NMR [ppm] ³⁸	14-22	0-14	~0
Odległość H•••A [Å]	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
Odległość D•••A [Å]	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Kąt D—H•••A [°]	175-180	130-180	90-150
Przykłady	F—H•••F F—H•••F ⁻ N ⁺ —H•••N N—H•••N ⁺	O—H•••O=C N—H•••O=C O—H•••O—H	C—H•••O C—H•••N P—H•••O N—H•••π O—H•••F N—H•••H

[§] pochodzącego od donora lub akceptora.

W przypadku energii wiązań wodorowych należy zwrócić szczególną uwagę na to jak te wartości zostały wyznaczone, a co za tym idzie, energia jakiego procesu jest podana. Z reguły pod pojęciem energii wiązania wodorowego rozumie się molową entalpię tworzenia wiązania, ale często jest to również energia dysocjacji lub zmiana energii wewnętrznej. Tym samym wielkość energii może zależeć nie tylko od sposobu jej wyznaczenia, ale również od warunków eksperymentu.

Wiadome jest, że wraz ze wzrostem odległości pomiędzy donorem i akceptorem, jak również pomiędzy atomem wodoru i akceptorem oraz wraz ze zmniejszeniem kąta D—H•••A zmniejsza się energia wiązania wodorowego. Choć ściśle zależności pomiędzy tymi wartościami nie występują, to w najnowszych pracach wykazano kilka ciekawych i użytecznych powiązań pomiędzy wzmiankowanymi parametrami a energią wiązań wodorowych. I tak, energia wiązania wodorowego zależy o wiele silniej od kierunkowości wiązania niż od odległości pomiędzy poszczególnymi atomami (niewielka zmiana kąta D—H•••A powoduje o wiele większe zmiany energii wiązania niż analogiczne, kilku lub kilkunastoprocentowe, zmiany odległości pomiędzy atomami)²⁵. Energia wiązania wodorowego silnie zależy od otoczenia donora i akceptora, czyli wiązania wodorowe zawierające takie same atomy i mające takie same parametry geometryczne mogą mieć znamienne różne energie, zależne w dużej mierze od topologii gęstości elektronowej wokół donora i akceptora³². W przypadku podobnych pod względem chemicznym lub elektronowym donorów i akceptorów można znaleźć

gładkie monotoniczne funkcje dwóch zmiennych opisujące zależność energii od jednej z odległości pomiędzy atomami uwikłanymi w wiązanie wodorowe ($H\cdots A$ lub $D\cdots A$) i kąta $D-H\cdots A$ (rys. 8)⁶¹.



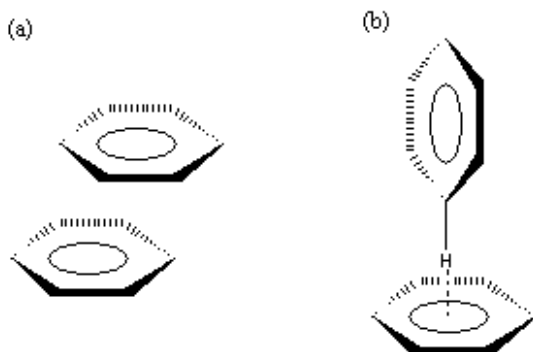
Rysunek 8. Powierzchnia opisana gładką monotoniczną funkcją dwóch zmiennych pokazująca zależność energii wiązań wodorowych od odległości pomiędzy donorem i akceptorem oraz od kąta $D-H\cdots A$ w pochodnych 2-aminobenzotiazolu⁶¹.

Rysunek umieszczono zgodnie z umową przeniesienia praw autorskich

3. Oddziaływania asocjacji warstwowej

Oddziaływania asocjacji warstwowej (ang. *stacking interactions*) to oddziaływania wiążące pomiędzy dwoma równoległymi lub bliskimi równoległościami płaskimi układami posiadającymi wiązania π (najczęściej pierścieniami aromatycznymi) i umiejscowionymi jeden nad drugim (rys. 9a) w odpowiedniej geometrii (umożliwiającej wytworzenie najbardziej energetycznie korzystnego oddziaływania). Zjawisko to zdefiniowane w sposób prosty i jednoznaczny jest jednak czasem niepoprawnie uważane za równoznaczne z oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$, czyli oddziaływaniami pomiędzy dwoma dowolnymi układami posiadającymi wiązania π . W przypadku oddziaływań $\pi\cdots\pi$ brak warunków równoległości i wzajemnego odpowiedniego ułożenia wiązań π prowadzi do o wiele szerszego pojęcia niż oddziaływania asocjacji warstwowej. I tak, w przypadku dwóch pierścieni benzenowych ustawionych względem siebie prostopadłe, pomiędzy którymi występuje wiązanie wodorowe $C_{(\text{aromatyczny})}-H\cdots\pi$ (rys. 9b), może również wystąpić oddziaływanie wiążące $\pi\cdots\pi$, jednakże nie będzie to

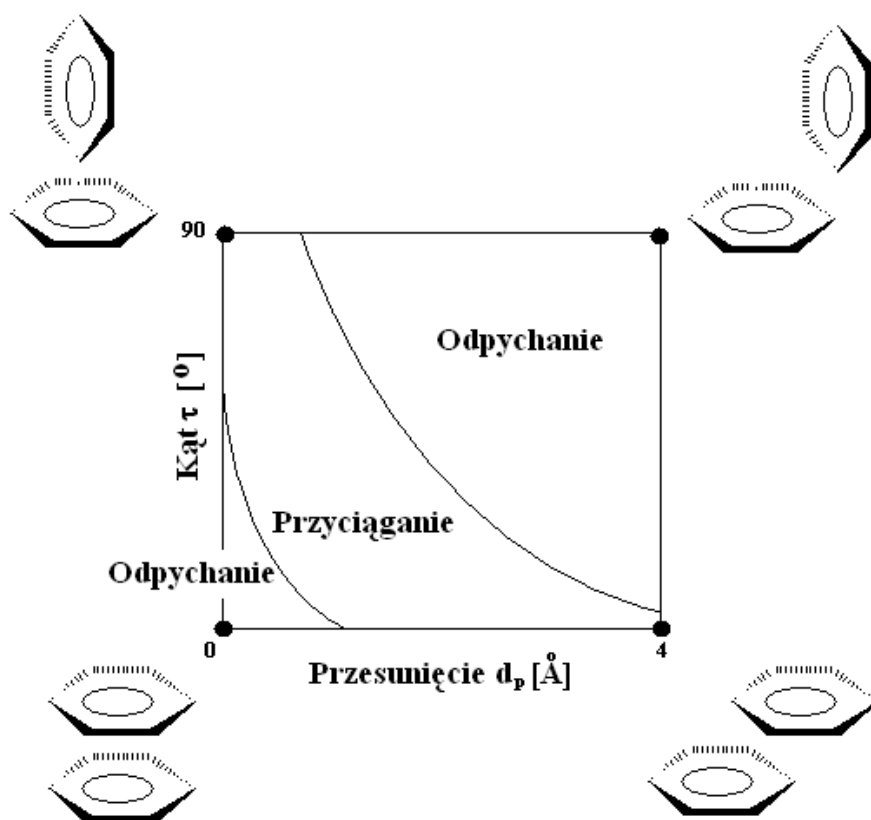
oddziaływanie asocjacji warstwowej w rozumieniu wyżej przytoczonej definicji (choć czasem spotyka się w takich przypadkach niezgodnie z wzmiankowaną definicją określenie „oddziaływanie asocjacji warstwowej T”, ang. *T stacking interactions*).



Rysunek 9. Asocjacja warstwowa pomiędzy pierścieniami benzenowymi (a) oraz wiązanie wodorowe C—H... π które może współistnieć z oddziaływaniem π ... π . (b)

Historycznie pierwsze wzmianki o oddziaływaniach współcześnie nazywanych oddziaływaniami asocjacji warstwowej można znaleźć w pracach dotyczących agregacji porfiryń^{62,63}, a do gwałtownego rozwoju badań nad zjawiskiem asocjacji warstwowej doprowadziły zarówno dalsze badania wspomnianych porfiryń^{64,65}, jak i badania struktury białek⁶⁶ i DNA⁶⁷. Nadmienić należy, że dopiero po około 50 latach, w wyniku systematycznych badań modelowych porfiryń, określono ściśle naturę orbitalową omawianego zjawiska¹⁷. Obecnie uważa się że wszystkie wiążące oddziaływania π ... π (w tym również oddziaływania asocjacji warstwowej) są możliwe w takim wzajemnym ułożeniu cząsteczek, w którym oddziaływania pomiędzy elektronami π a elektronami σ są silniejsze od oddziaływań odpychających pomiędzy elektronami π . Ponieważ każda cząsteczka składa się z dodatnio naładowanego zrębu i ujemnie naładowanych elektronów walencyjnych, to można założyć, że w szczególnych przypadkach (na przykład związków aromatycznych) zrąb cząsteczki (lub zrąb i ułamek elektronów walencyjnych) może być częściowo odsłonięty i w konsekwencji może oddziaływać wiążąco przez przestrzeń z elektronami drugiej cząsteczki (posiadającymi oczywisty ładunek ujemny). Rozważania prowadzone w kategoriach elektrostatycznych dla prostych cząsteczek pozwoliły stwierdzić, że w przypadku oddziaływań asocjacji warstwowej występuje przyciągające oddziaływanie pomiędzy kwadrupolami cząsteczek^{68,69}, jednakże nie neguje to występowania opisanych powyżej oddziaływań pomiędzy poszczególnymi orbitalami, jak to jest wzmiankowane w niektórych pracach¹, ponieważ oba te

podejścia dotyczą tego samego zjawiska opisanego w różny sposób. Bardziej „makroskopowy” model dotyczący cząstek jako całości stanowiących kwadrupole nie przeczy „mikroskopowemu” podejściu, w którym rozważane są oddziaływania pomiędzy orbitalami (analogiczne kontrowersje, opisane w kolejnym rozdziale, budzą również wiązania halogenowe).



Rysunek 10. Schemat oddziaływań pomiędzy dwoma pierścieniami benzenowymi z podziałem na obszary wiążące i niewiążące (przebiegi krzywych oddzielających poszczególne obszary przedstawiają tylko wartości poglądowe i są zmienne w dość szerokim zakresie – silnie zależą od stosowanych metod obliczeniowych i poziomów teorii). d_p określa odległość pomiędzy rzutem geometrycznym środka geometrycznego jednego pierścienia na drugi z pierścieni, a τ to kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami obu pierścieni. Odległość między środkami geometrycznymi pierścieni została dobrana tak, aby przy danym d_p i τ entalpia tworzenia była jak najmniejsza

Stymulowane powyższymi rozważaniami badania modelowych cząsteczek porfiry¹⁷, układów podstawionych⁷⁰ i niepodstawionych⁷¹ pierścieni benzenowych oraz sześciocząłowych heteroatomowych pierścieni aromatycznych⁷²

pozwołyły stwierdzić, że wraz ze zmianą kąta i odległości pomiędzy oddziałującymi pierścieniami oddziaływania asocjacji warstwowej przechodzą płynnie w oddziaływania $C_{\text{(aromatyczny)}}-H\cdots\pi$ (wspomagane lub nie oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$) (rys. 10), przy czym energia oddziaływań przy prostym ustawieniu pierścieni jest z reguły dwa, do trzech razy słabsza niż w przypadku oddziaływań asocjacji warstwowej (pierścienie ustawione względem siebie równolegle lub prawie równolegle i położone jeden nad drugim w odpowiedniej geometrii) i najczęściej waha się od 1 do 2 kcal/mol. Energia oddziaływań asocjacji warstwowej w większości przypadków jest mniejsza niż kilkanaście kcal/mol, a wyższe energie spotyka się prawie wyłącznie dla dużych układów zdelokalizowanych, takich jak pierścienie porfiryne¹⁷ lub wielopierścieniowe układy aromatyczne⁷³. W przypadku prostych układów zawierających pojedyncze, podstawione pierścienie benzenowe energia oddziaływań asocjacji warstwowej jest zwykle niewielka i zbliżona do energii słabych wiązań wodorowych (około 4 kcal/mol lub mniej).

4. Wiązania halogenowe

Z formalnego punktu widzenia wiązanie halogenowe należy rozpatrywać jako odkryte najwcześniej wiązanie międzycząsteczkowe. Jakkolwiek nienazwane wtedy jeszcze oddziaływaniem halogenowym, pewne siły tworzące addukty jodu z azanem zaobserwowano już XIX wieku⁷⁴. Początkowo uznano wiązania halogenowe za wiązania kowalencyjne, ale ze względu na niezgodność ich tworzenia z teorią wartościowości Lewisa⁷⁵ wprowadzono pojęcie kompleksów donorowo-akceptorowych⁷⁶. W takich kompleksach atomy posiadające wolne pary elektronowe oddziałują z atomami fluorowców posiadającymi deficyt elektronów, tworząc tym samym wiązanie międzycząsteczkowe⁷⁷. Założenie to dało podwaliny definicji używanej przez wiele lat, a określającej wiązanie halogenowe jako wiążące oddziaływanie przez przestrzeń pomiędzy atomem będącym donorem wiązania a, pełniącym funkcję akceptora gęstości elektronowej, atomem fluorowca związanym kowalencyjnie z jakimkolwiek innym atomem (akceptorem wiązania)⁷⁸. Definicja ta jest niestety nazbyt ograniczająca ze względu na narzucenie donorowi wiązania charakteru elektronodonorowego i akceptorowi wiązania charakteru elektronoakceptorowego, co nie zawsze jest konieczne, ponieważ nie tylko składowa elektrostatyczna jest odpowiedzialna za powstanie wiązania halogenowego, lub wkłada się ona w wiązanie halogenowe w niewielkim stopniu^{32,79}. Ponadto definicję tę można uznać za częściowo nieściśłą ze względu na brak założenia o niewodorowym charakterze donora wiązania, a z formalnego punktu widzenia jest ono konieczne, ponieważ w przypadku, gdy atom wodoru oddaje elektrony atomowi fluorowca, to jest to odwrotne wiązanie wodorowe. Nadmienić należy, że wprowadzono również definicję, w której (odwrotnie do definicji przytoczonej powyżej) akceptor wiązania halogenowego pełni funkcję donora elektronów⁷⁹. Współcześnie

należałoby przyjąć, analogicznie do wiązań wodorowych^{14,80}, następującą definicję: wiązanie halogenowe to każde wiążące oddziaływanie przez przestrzeń pomiędzy atomem niewodorowym (donorem wiązania) a atomem fluorowca związanym kowalencyjnie z jakimkolwiek atomem niewodorowym (akceptorem wiązania). Definicja ta, choć jednoznaczna, nie jest jednak przez wszystkich akceptowana, ponieważ niektórzy badacze trwają przy definicji opartej o kryterium elektrostatyczne, ale, równocześnie, wskazują przy tym, że jest ona niewystarczająco ogólna⁷⁸.

Pewne kontrowersje budzi również sama nazwa „wiązanie halogenowe”. Wprowadzenie modelu dziury σ (omówionego bliżej w rozdziale 5) do opisu wiązań halogenowych^{79,81}, a następnie rozszerzenie go na inne niż fluorowcowe donory tychże wiązań^{82,83} spowodowało utworzenie pojęcia „wiązania dziury σ ”, które według niektórych badaczy, jako nadrzędne, powinno zastąpić termin „wiązanie halogenowe”⁸⁴. Założenie to nie jest jednak z formalnego punktu poprawne, ponieważ nawet jeżeli we wszystkich wiązaniach halogenowych udowodniono by istnienie dziury σ , to wystąpienie tego efektu nie jest jedyną składową odpowiedzialną za istnienie omawianych oddziaływań przez przestrzeń, a co za tym idzie traktowanie wiązań halogenowych jako wiązań dziury σ spowodowałoby znaczne ograniczenie pierwotnego pojęcia. Przez analogię należałoby twierdzić, że pojęcie „wiązanie wodorowe” powinno być zastąpione na przykład pojęciem „wiązania elektrostatycznego”, ponieważ praktycznie we wszystkich wiązaniach wodorowych składnik elektrostatyczny w mniejszym lub większym stopniu jest obecny. Ponieważ twierdzenie takie z oczywistych względów jest nieprawdziwe (za istnienie wiązań wodorowych odpowiedzialne jest wiele innych sił prócz sił elektrostatycznych), również pojęcie wiązania halogenowego i wiązania dziury σ należy rozpatrywać oddzielnie, jako terminy opisujące dwa różne co do charakteru zjawiska, mogące się częściowo lub całkowicie pokrywać co do obiektów, które są przez nie określane.

Analogicznie do wiązań wodorowych, otoczenie atomu fluorowca tworzącego wiązanie halogenowe wykazuje się silną anizotropią gęstości elektronowej⁸⁵. Ta anizotropia łączy się z występującymi wokół kowalencyjnie związanych z innymi atomami atomów fluorowca fluktuacjami potencjału elektrostatycznego i w konsekwencji pozwala obserwować efekt dziury σ (omówiony bliżej w rozdziale 5), czyli obszary dodatniego i ujemnego potencjału elektrostatycznego na powierzchni wykreślonej dla stałej wartości gęstości elektronowej.

Energia oddziaływań halogenowych, podobnie jak ma to miejsce dla oddziaływań asocjacji warstwowej, jest z reguły niewielka i wynosi najczęściej kilka kcal/mol, co stawia ją w kategoriach siły wiązania na równi ze słabymi wiązaniami wodorowymi⁸⁶. Wspomnieć również należy, że do dnia dzisiejszego nie udowodniono jednoznacznie istnienia w stanie stałym wiązań halogenowych zawierających atom fluoru i znane są tylko takie, które zawierają chlor, brom lub jod⁸¹.

5. Metody obliczeniowe *ab initio* w badaniu oddziaływań międzycząsteczkowych

Jak już wspomniano, badanie energii i charakteru poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych metodami doświadczalnymi napotyka na duże trudności zarówno ze względu na problemy oznaczenia małych energii w odniesieniu do wielkości błędów eksperymentalnych, jak i ze względu na problemy w rozdzieleniu mierzonych energii na składowe pochodzące od poszczególnych oddziaływań. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie metod *ab initio* do badania oddziaływań międzycząsteczkowych. Dzięki metodom tym można określić nie tylko charakter oddziaływania (wiązący/niewiązący), ale również wyznaczyć z dosyć dużą dokładnością energię wiązań, jak i wiele cech i właściwości ich struktury elektronowej.

Do wyznaczania energii i niektórych właściwości wiązań używa się trzech podstawowych metod: metody opartej o całkowite energie cząsteczek (lub entalpie tworzenia cząsteczek), metody atomów w cząsteczkach^{87,88} (AIM, ang. *Atoms in Molecules*^{89,90}) i metody naturalnych orbitali wiązań^{i,91,92} (NBO, ang. *Natural Bond Orbitals*).

Metoda oparta o całkowitą energię cząsteczek (nazywana po prostu metodą supracząsteczkową) jest najczęściej stosowaną i najpopularniejszą głównie ze względu na prostotę obliczeń. Opiera się ona na założeniu, że jeżeli dwie cząsteczki tworzą oddziaływanie wiążące, to sumaryczna energiaⁱⁱ poszczególnych cząsteczek (E_1 , E_2) będzie większa niż energia układu zawierającego te dwie cząsteczki oddziałujące ze sobą ($E_{1,2}$) (tworzeniu oddziaływania wiążącego musi towarzyszyć wydzielenie energii), czyli energia oddziaływania wyraża się jako:

$$E_{\text{oddziaływania}} = E_1 + E_2 - E_{1,2}$$

Tak zdefiniowana energia będzie miała wartość dodatnią w przypadku oddziaływań wiążących, ujemną w przypadku oddziaływań odpychających. W przypadku obliczania entalpii tworzenia oddziaływania, ze względu na definicję entalpii, powyższe wyrażenie przybierze następującą postać:

$$H_{\text{oddziaływania}} = H_{1,2} - H_1 - H_2$$

ⁱ Angielska nazwa „*natural bonding orbital method*” jest zwykle tłumaczona na język polski jako „metoda naturalnych orbitali wiązań” (liczba mnoga) zamiast dosłownie „metoda naturalnego orbitalu wiązania”. Tłumaczenie to (zmiana liczby pojedynczej na mnogą) jest analogiczne do powszechnie przyjętego tłumaczenia nazwy „*molecular orbital theory*” jako „teoria orbitali cząstkowych” (a nie jak dosłownie powinno ono brzmieć „teoria orbitalu cząsteczkowego”).

ⁱⁱ Formalnie, w tym przypadku, jako energię cząsteczki i układu cząsteczek należy przyjmować standardową entalpię swobodną ich tworzenia.

gdzie $H_{1,2}$, H_1 , H_2 oznaczają odpowiednio entalpię tworzenia układu zawierającego dwie cząsteczki oddziałujące ze sobą, entalpię tworzenia pierwszej cząsteczki i entalpię tworzenia drugiej cząsteczki. Entalpia tworzenia oddziaływania ($H_{\text{oddziaływania}}$) będzie ujemna w przypadku tworzenia wiążących oddziaływań (reakcja egzoenergetyczna), a dodatnia w przypadku powstawania oddziaływań odpychających (reakcja endoenergetyczna).

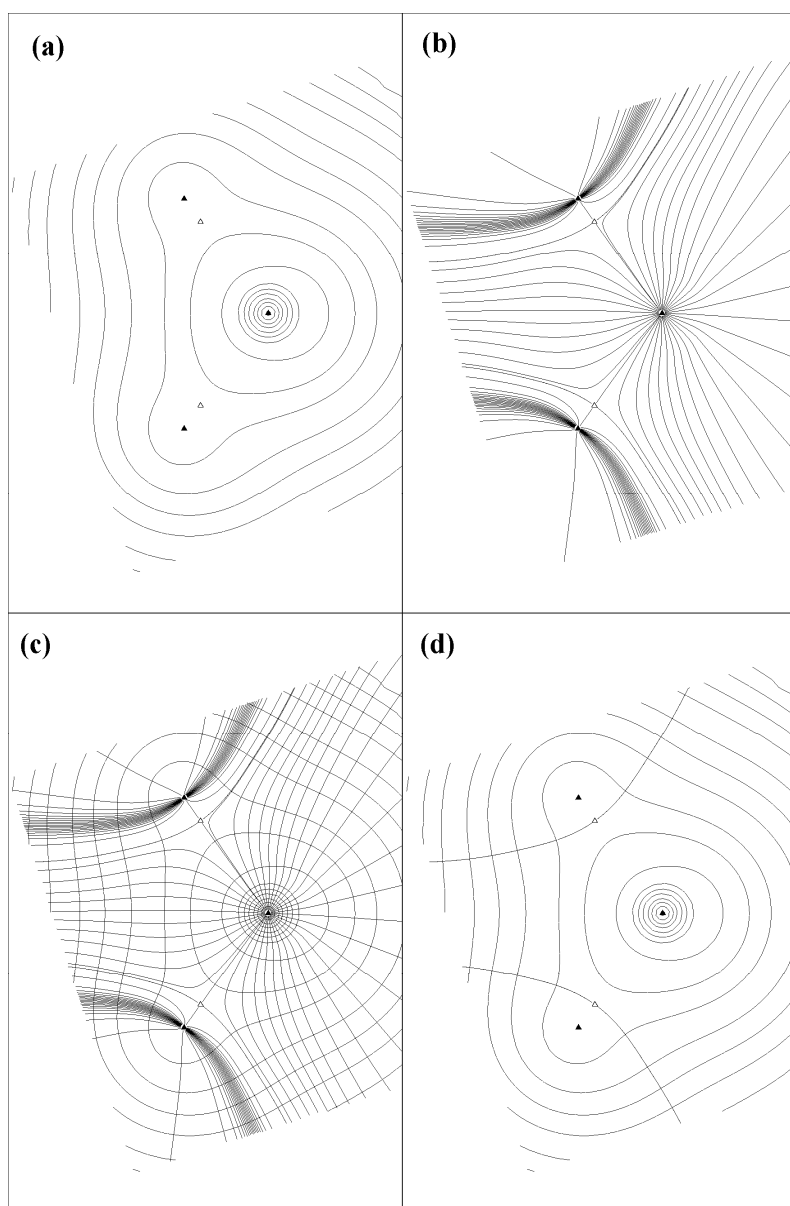
Analogicznie można policzyć energię oddziaływań pomiędzy trzema lub większą liczbą cząsteczek. Metodę tę można również stosować do badania siły oddziaływań pomiędzy dowolną liczbą agregatów wielocząsteczkowych. Stosując tę metodę należy pamiętać o uwzględnieniu w obliczeniach energii oddziaływania międzycząsteczkowego błędu nakładania się baz⁹³ (BSSE, ang. *Basis Set Superposition Error*⁹⁴), czyli obniżenia się całkowitej obliczonej energii oddziałujących cząsteczek ze względu na uwspólnianie funkcji bazowych atomów jednej cząsteczki przez drugą cząsteczkę i *vice versa*, a tym samym „rozmycie” gęstości elektronowej na większą liczbę orbitali. Błąd nakładania się baz można korygować używając do obliczeń Hamiltonianu, z którego usunięto wszystkie składowe, które mogą być uwspólniane przez obie cząsteczki⁹⁵ lub też przez włączenie do obliczeń pojedynczych cząsteczek orbitali widmowych (ang. *ghost orbitals*) drugiej cząsteczki (orbitali posiadających funkcje bazowe drugiej cząsteczki, ale niezawierające elektronów). Ta ostatnia metoda jest nazywana metodą równowagową (CP, ang. *counterpoise method*)^{96,97} i współcześnie jest najpowszechniej stosowana⁹⁸.

Podstawowym i najważniejszym ograniczeniem metody opartej o całkowitą energię cząsteczek jest możliwość obliczenia tylko całkowitej energii oddziaływania dwóch cząsteczek. W przypadku, gdy pomiędzy cząsteczkami występują dwa lub więcej oddziaływań niemożliwe jest obliczenie energii każdego z nich, można wyznaczyć tylko ich energię sumaryczną. Ponadto metoda ta nie daje żadnych innych, prócz energii, informacji o oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Z drugiej strony dużą zaletą opisywanej metody jest możliwość wydzielenia energii czystej składowej elektrostatycznej (niezawierającej energii pochodzącej od oddziaływań pomiędzy atomami spolaryzowanymi) oddziaływania między cząsteczkami obdarzonymi ładunkiem, czyli składowej wynikającej z posiadania przez cząsteczki formalnego ładunku ujemnego lub dodatniego. Przy odpowiednio dużym układzie jonów (takim, w którym dodanie kolejnego obojętnego zestawu jonów nie zmienia zauważalnie obliczonej energii oddziaływania międzycząsteczkowego), posiadającym sumaryczny ładunek obojętny, można podzielić go na dwa obojętne podukłady pozwalające na obliczenie energii oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązań wodorowych, oddziaływań asocjacji warstwowej etc.) pomiędzy dwiema przyległymi do siebie cząsteczkami podukładów. Podzielenie początkowego układu w taki sposób, aby oba podukłady posiadały równoważący się ładunek (przy zachowaniu tej samej geometrii dwóch przylegających do siebie cząsteczek podukładów) pozwala na obliczenie sumy wspomnianej wyżej energii czystej składowej elektrostatycznej i energii pozostałych oddziaływań między-

cząsteczkowych. Proste odejmowanie obliczonych energii pozwala uzyskać wartość energii czystego oddziaływania elektrostatycznego wynikającego wyłącznie z ładunku poszczególnych cząsteczek.

Metoda atomów w cząsteczkach opiera się na założeniu, że wyznaczenie gradientu gęstości elektronowej (rys. 11b) umożliwia jej rozdział na części przynależne do poszczególnych atomów (baseny gęstości elektronowej, rys. 11d) i wyznaczenie punktów krytycznych wiązań (punktów znajdujących się na liniach maksymalnej gęstości elektronowej łączących związane ze sobą atomy, w których rzeczona gęstość elektronowa posiada lokalne minimum). Tym samym, na podstawie częściowej gęstości elektronowej można wyznaczyć niektóre właściwości poszczególnych atomów, a na podstawie gęstości elektronowej w punktach krytycznych niektóre właściwości poszczególnych wiązań.

W przypadku znanej gęstości elektronowej $\rho(r)$ możliwe zawsze jest wyznaczenie powierzchni, dla której $\Delta\rho(r) = 0$ (rys. 11a), czyli ustanowienie pola skalarne. Dla znanego pola skalarne można wyznaczyć kierunek najszybszego wzrostu danego pola skalarne, czyli ustalić jego gradient – pole wektorowe $\nabla\rho(r)$ (rys. 11b). Trajektorie gradientu przecinają powierzchnie (lub linie w przypadku pola dwuwymiarowego) stałej gęstości elektronowej (rys. 11c). Ponieważ wokół jąder atomów lokalizuje się większość ich gęstości elektronowej, to znaczna część trajektorii gradientu zbiega się w punktach nazywanych atraktorami (lokalnych maksimach gęstości elektronowej). Poza atraktorami pozostają linie, które odpowiadają trajektoriom gradientu przechodzącym przez lokalne „doliny” gęstości elektronowej (lokalne minima w przestrzeni $n-1$ wymiarowej w odniesieniu do n wymiarów pola wektorowego). Linie te rozdzielają gęstość elektronową (pole skalarne) na części przynależne do poszczególnych atomów (rys. 11d), tak zwane baseny gęstości elektronowej. Dzięki takiemu rozgraniczeniu, na przykład całkowanie gęstości elektronowej przynależnej do jednego basenu, po uwzględnieniu ładunku jądra, pozwala na wyznaczenie ładunku pojedynczego atomu w cząsteczce. Ponadto, wspomniane linie krzyżują się z liniami maksymalnej gęstości elektronowej ulokowanymi pomiędzy oddziałującymi ze sobą atomami i skrzyżowania te, nazywane punktami krytycznymi, wyznaczają lokalne ekstrema (maksima gęstości elektronowej na trajektoriach gradientu będące zarazem minimami na liniach wiązań). Przyjmując założenie, że wiązanie międzyatomowe jest tak silne jak jego najsłabszy punkt, można przyjąć, że gęstość elektronowa w punkcie krytycznym pozwala ustalić na przykład siłę wiązania i jego rząd. Dalsze operacje na polu wektorowym, a mianowicie przekształcenie go ponownie w pole skalarne (policzenie laplasjanu gęstości elektronowej, $\nabla^2\rho(r)$) pozwala na wysnucie kolejnych wniosków o charakterze wiązania, na przykład czy dana para elektronowa (a co za tym idzie oddziaływanie, w które jest ona uwikłana) ma charakter wiążący czy niewiążący (stanowi wolną parę elektronową).



Rysunek 11. Gęstość elektronowa (a), gradient gęstości elektronowej (b) i gęstość elektronowa wraz z gradientem (c) cząsteczki wody, oraz gęstość elektronowa wraz z liniami rozdzielającymi ją na baseny gęstości elektronowej pochodzącymi od poszczególnych atomów (d). Wypełnione trójkąty oznaczają położenia atomów, a niewypełnione trójkąty oznaczają położenia punktów krytycznych na wiązaniach

Ostatnią z najpopularniejszych metod używanych do badania oddziaływań międzycząsteczkowych jest metoda naturalnych orbitali wiązań (NBO). Ma ona

pewną przewagę nad wyżej opisanymi metodami, ponieważ pozwala na badanie nie tylko oddziaływań przez przestrzeń jako całości, ale umożliwia również określenie ich składowych orbitalnych, to znaczy wyznaczenie charakteru i energii poszczególnych oddziaływań pomiędzy orbitalami atomowymi, które to oddziaływania składają się na jedno oddziaływanie międzycząsteczkowe. Metoda NBO pozwala również, tak samo jak metoda AIM, na wyznaczenie niektórych właściwości elektronowych w cząsteczce, takich jak na przykład rzędy wiązań czy też ładunki atomowe, przy czym, ze względu na charakter, metoda NBO ma o wiele szersze możliwości niż metoda AIM.⁹⁹

Metoda NBO jest oparta na ścisłym przekształceniu funkcji falowych w postaci zlokalizowane odpowiadające dwóm podstawowym strukturom Lewisa: orbitalom jednocentrowym (wolnym parom elektronowym) i orbitalom dwucentrowym (wiązaniom międzyatomowym). Naturalne orbitale wiązań są otrzymywane za pomocą wartości własnych funkcji opisujących jednoelektronowe macierze gęstości, tym samym można je uznać za „naturalne” w sensie przedstawionym przez Löwdina¹⁰⁰, i dlatego też przekształcenie gęstości elektronowej – NBO można uznać za ścisłe i optymalne. Ponieważ założenia metody NBO uwzględniają możliwość wystąpienia delokalizacji gęstości elektronowej (zaburzenia orbitalu), to dopuszczalne jest również występowanie struktur nie-Lewisowskich, takich jak orbitale antywiązące czy też orbitale Rydberga. Założenie to, choć bardzo proste, pozwala na rozszerzenie teorii Lewisa na wszystkie orbitale cząsteczkowe, a co za tym idzie umożliwia analizowanie rzeczywistych układów w kategoriach orbitalowych.^{101,102} Powiązanie gęstości elektronowej z poszczególnymi orbitalami prowadzi do wyznaczenia ich obsadzenia, a w oparciu o sumaryczne obsadzenie orbitali w danym atomie można bezpośrednio uzyskać ładunek atomu w cząsteczce (dodając do ładunku jądra ładunek elektronów na wszystkich orbitalach atomu). Ponadto wydzielenie w związku poszczególnych orbitali wiążących i antywiązących wraz z ich obsadzeniem daje (w oparciu o definicję przyjętą w teorii orbitali cząsteczkowych) bezpośrednio rzędy wszystkich wiązań w cząsteczce.^{103,104} Ponieważ metoda NBO używa pierwszorzędowej zredukowanej macierzy gęstości elektronowej funkcji falowej, to może być też zastosowana, prócz układów zamkniętopowłokowych, również do układów otwartopowłokowych (każda para elektronowa zawierająca elektrony różniące się tylko i wyłącznie spinową liczbą kwantową jest opisywana dwoma naturalnymi orbitalami wiązań, po jednym dla każdego elektronu).¹⁰⁵

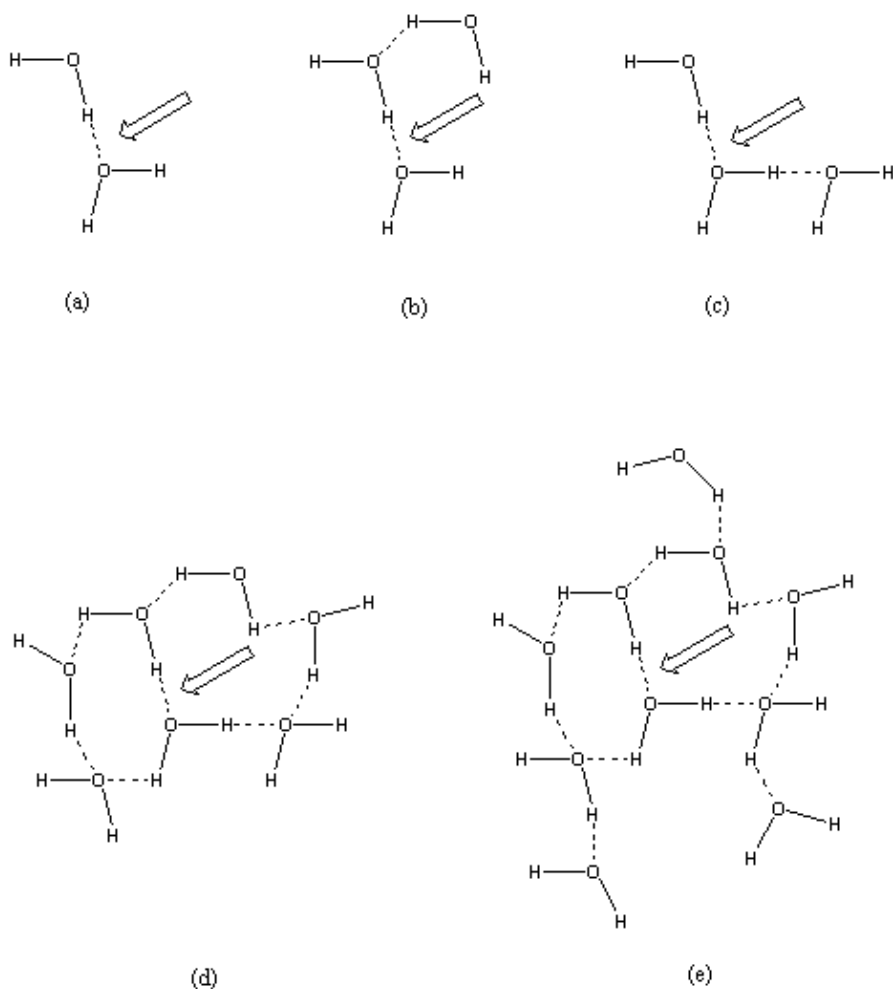
Najciekawszym i najbardziej interesującym z punktu widzenia oddziaływań międzycząsteczkowych jest wprowadzenie do metody NBO drugorzędowego rachunku zaburzeń (ang. second order perturbation theory).^{106,107} Jak wspomniano powyżej, zaburzenie orbitali w jednej cząsteczce prowadzi do wystąpienia orbitali antywiązących, jednakże w przypadku rozpatrywania układu wielocząsteczkowego, można wyróżnić cząstkowe oddziaływania pomiędzy poszczególnymi orbitalami różnych cząsteczek (będące z formalnego punktu widzenia zaburzeniami tych orbitali) odpowiedzialne za tworzenie oddziaływania

międzycząsteczkowego. Tym samym metoda NBO rozszerza klasyczne struktury Lewisa nie tylko na orbitale nie-Lewisowskie, ale także pozwala przenieść rozważania orbitalowe na oddziaływania międzycząsteczkowe.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne wartości energii lub innych właściwości oddziaływań międzycząsteczkowych, tak jak wszystkie inne eksperymenty, muszą być prowadzone w oparciu o właściwe założenia, w innym przypadku wyznaczone wartości mogą być nie tylko niedokładne, ale nawet błędne. W przypadku obliczeń *ab initio* oddziaływań międzycząsteczkowych należy zawsze brać pod uwagę trzy podstawowe zagadnienia: dobór metody obliczeń, dobór funkcji bazowych oraz dobór wielkości układu supracząsteczkowego. Każde z tych zagadnień jest jednakowo istotne i nie może być ignorowane. Stosowane metody obliczeń powinny uwzględniać korelację elektronów (w sposób dokładny lub przybliżony, jak ma to miejsce na przykład w metodach DFT^{108,109}), ponieważ jej brak w znacznej części przypadków prowadzi do obniżenia wyznaczonej energii oddziaływań przez przestrzeń, a nawet niepoprawnej interpretacji oddziaływań wiążących jako niewiążące. Dla oddziaływań za których powstanie odpowiedzialne są w pewnym stopniu efekty dyspersji elektronów (jak na przykład oddziaływania asocjacji warstwowej) należy rozważyć użycie metod obliczeniowych uwzględniających ten efekt (na przykład metody Hartree-Focka z uwzględnieniem poprawki Møllera-Plesseta na energię korelacji¹¹⁰ drugiego^{111,112} lub wyższych rzędów^{113,114}). W tym jednak przypadku pominięcie efektu dyspersji nie zmienia diametralnie wyników obliczeń, a jedynie obniża otrzymane wartości energii o około kilka procent. Dobór funkcji bazowych powinien opierać się o możliwie najbardziej rozbudowane zestawy i nie powinien być mniejszy niż zestaw 6-31G^{115,116} rozszerzony o funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne. Użycie zbyt ubogiego zestawu funkcji bazowych lub zbytne ograniczenie funkcji polaryzacyjnych prowadzi do zbyt niskiej (lub w za małym stopniu obsadzonej) populacji orbitali antywiążących, a tym samym zaniżenia wartości obliczanej energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Przy badaniach oddziaływań w stanie stałym, aby oddać ułożenie cząsteczek w rzeczywistym kryształ, należałoby założyć całkowitą powtarzalność układu odzwierciedlającą sieć krystaliczną. Jakkolwiek jest to możliwe, przynajmniej z teoretycznego punktu widzenia, dla każdego układu, to w rzeczywistości obliczenia te są możliwe tylko dla bardzo prostych cząsteczek¹¹⁷ ze względu na ograniczenia sprzętowe (nawet superkomputery nie są w stanie zapewnić wystarczającej ilości pamięci i mocy obliczeniowej do badań cząsteczek wieloatomowych). Są współcześnie stosowane pewne algorytmy pozwalające na uproszczenie obliczeń układów w pełni powtarzalnych¹¹⁸, niestety w przypadku niektórych oddziaływań międzycząsteczkowych (zwłaszcza słabych) dają nie do końca miarodajne wyniki. Dlatego też częstokroć wykonuje się obliczenia dla skończonych układów supracząsteczkowych odzwierciedlających upakowanie w kryształ. Pamiętać jednak należy, że wykonanie obliczeń dla zbyt małego układu supracząsteczkowego (na przykład pary cząsteczek) również prowadzi do niemiarodajnych (z reguły znacznie zawyżonych) wartości obliczonej energii

oddziaływań międzycząsteczkowych. Wynika to z faktu niewłaściwego rozkładu gęstości elektronowej w bezpośrednim otoczeniu oddziaływania. Można wyobrazić sobie wiązanie wodorowe $O-H\cdots O$ pomiędzy dwoma cząsteczkami wody (rys. 12a). Oczywiście jest, że rozbudowanie układu o jedną dodatkową cząsteczkę (rys. 12b,c) wpłynie na topologię gęstości elektronowej badanego wiązania, a co za tym idzie na jego energię i właściwości, ponieważ zostanie zmieniona topologia gęstości elektronowej donora (rys. 12b) lub akceptora (rys. 12c). Oczywiście można wyobrazić sobie taki przypadek (rys. 12d), w którym dalsze rozbudowanie układu (rys. 12e) nie zmieni już gęstości elektronowej wokół badanego wiązania lub zmieni ją w sposób zanedbywalnie mały, ponieważ kolejne dodane cząsteczki będą na tyle daleko, że nie będą w stanie indukować zmian topologii i lokalnych wartości gęstości elektronowej w centrum badanego układu. Prowadzenie obliczeń kwantowo-mechanicznych dla zestawów cząsteczek o różnej liczności pozwala stwierdzić jednoznacznie jak duży zestaw musi być użyty, aby otrzymane wartości były poprawne, czyli aby dodanie kolejnych sąsiednich cząsteczek nie prowadziło do zmiany wyznaczanych wartości. W skrajnych przypadkach bardzo dużych cząsteczek obliczenia wykonane dla dimeru supracząsteczkowego mogą być wystarczające, ponieważ kolejne cząsteczki są dostatecznie odsunięte i nie powodują zmiany gęstości elektronowej w otoczeniu badanego oddziaływania. Z drugiej strony w przypadku cząsteczek bardzo małych (na przykład anionów jednoatomowych), aby obliczone wartości były miarodajne, badane zestawy czasami muszą zawierać nawet kilkadziesiąt poszczególnych indywiduów.

W przypadku wszystkich obliczeń kwantowo-mechanicznych należy zawsze sprawdzić ich poprawność za pomocą analizy częstości drgań. Dowodem świadczącym o niemiarodajności otrzymanych wyników jest pojawienie się urojonych częstości, które z oczywistych względów nie mogą występować w rzeczywistej cząsteczce. W takim wypadku należy dokładnie zanalizować założenia obliczeń, wprowadzić odpowiednie zmiany do tych, które są wątpliwe, a następnie wykonać obliczenia ponownie.



Rysunek 12. Poglądowy schemat zestawów cząsteczek używanych do badania wiązań wodorowych: (a) (b) (c) zestawy zbyt małe, (d) zestaw wystarczający, (e) zestaw zawierający cząsteczki redundantne. Dokładne objaśnienia znajdują się w tekście

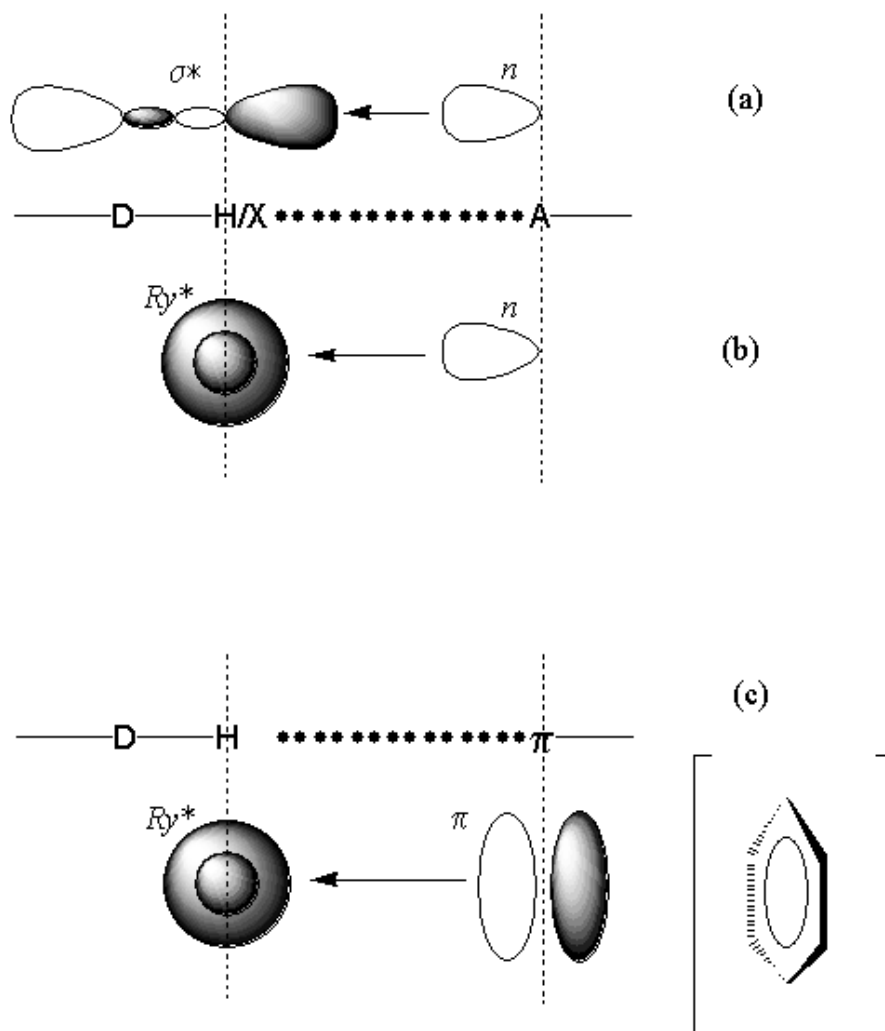
5.1. Interpretacja oddziaływań międzycząsteczkowych w oparciu o metodę naturalnych orbitali wiązań

Zastosowanie metody NBO do badania oddziaływań międzycząsteczkowych pozwoliło, między innymi, na określenie charakteru orbitalowego tychże oddziaływań. Ponieważ struktury Lewisa i teoria orbitali cząsteczkowych

prowadzą do najbardziej przejrzystego opisu wiązań chemicznych, to zastosowanie analogicznego wyjaśnienia oddziaływań międzycząsteczkowych umożliwia bezpośrednie zrozumienie ich istoty i bardzo proste porównywanie ich rodzajów.

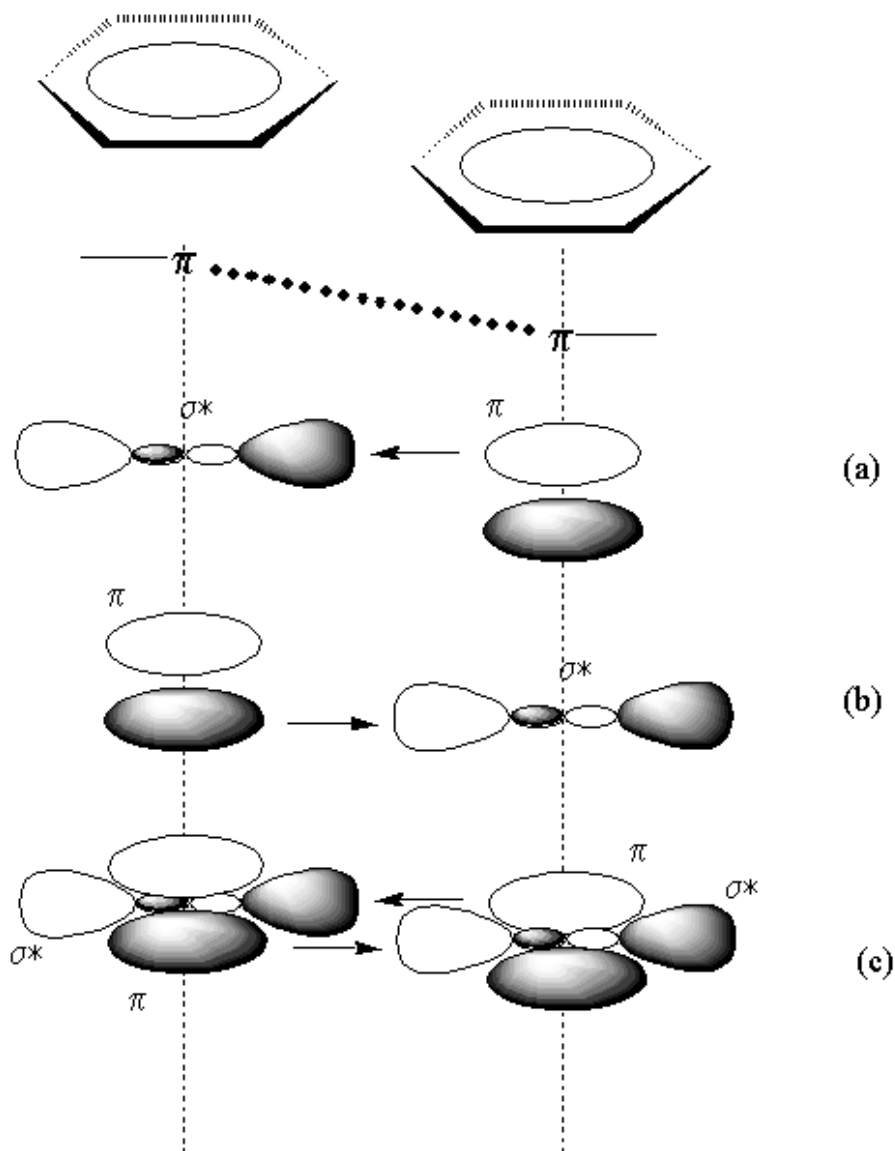
Typowe wiązania wodorowe są tworzone przez dwa rodzaje oddziaływań: oddziaływania pomiędzy wolnymi parami elektronowymi akceptora wiązania (n) a orbitalami antywiązącymi σ^* donora (w skrócie zapisywane jako $n \rightarrow \sigma^*$, rys. 13a) oraz oddziaływania pomiędzy wolnymi parami elektronowymi akceptora wiązania (n) a orbitalami Rydberga (Ry^*) atomu wodoru (w skrócie zapisywane jako $n \rightarrow Ry^*$, rys. 13b).^{25,31,32,55,61,119,120} Udział tych oddziaływań składowych jest zmienny w różnych oddziaływaniach, ale podlega kilku regułom. Po pierwsze, dla wszystkich wiązań wodorowych za całkowitą energię oddziaływania jest odpowiedzialne głównie jedno z oddziaływań składowych i to dominujące suboddziaływanie może wkładać się nawet w ponad 90% w wiązanie wodorowe. Po drugie, w przypadku klasycznych silnych i średniej mocy wiązań wodorowych zawsze dominujące jest oddziaływanie $n \rightarrow \sigma^*$, a kolejne (o niższej energii) oddziaływanie to $n \rightarrow Ry^*$, (częściej) lub $n \rightarrow \sigma^*$ (rzadziej). Wielokrotne oddziaływania $n \rightarrow \sigma^*$ są powodowane występowaniem (w większości akceptorów wiązań wodorowych) więcej niż jednej wolnej pary elektronowej zdolnej do oddziaływania przez przestrzeń. W przypadku słabych wiązań wodorowych zawierających donory C—H w większości przypadków dominujące oddziaływanie składowe to $n \rightarrow Ry^*$. Nie jest to ścisła reguła, ale pewien obserwowany trend, i znane są również bardzo słabe wiązania wodorowe, w których dominuje oddziaływanie $n \rightarrow \sigma^*$ ³¹, ale nawet gdy oddziaływanie $n \rightarrow Ry^*$ nie przeważa, to i tak jego udział wzrasta przy zmianie silnego donora (N—H, O—H, etc.) na słaby donor (np. C—H)^{55,120}.

W szczególnych przypadkach, gdy akceptorem wiązania wodorowego jest układ zdelokalizowany (wiązania D—H $\cdots\pi$), oddziaływania międzycząsteczkowe wynikają tylko i wyłącznie z oddziaływań pomiędzy orbitalami wiążącymi π akceptora wiązania wodorowego a jednocentrowymi orbitalami Rydberga atomów wodoru (w skrócie zapisywane jako $\pi \rightarrow Ry^*$, rys. 13c).³¹

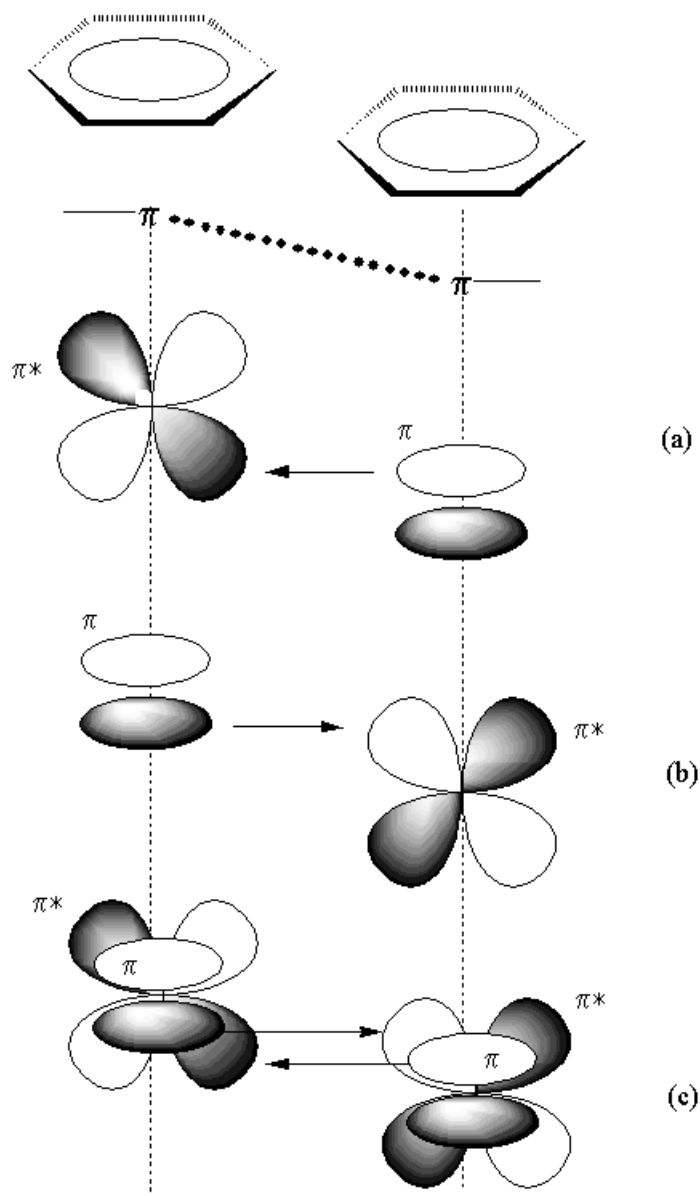


Rysunek 13. Schemat oddziaływań pomiędzy orbitalami w wiązaniach wodorowych (a) – (c) i wiązaniach halogenowych (a), (b). (a) oddziaływanie $n \rightarrow \sigma^*$, (b) oddziaływanie $n \rightarrow Ry^*$, (c) oddziaływanie $\pi \rightarrow Ry^*$

Wiązania halogenowe mają identyczną strukturę orbitalową jak silne wiązania wodorowe i wynikają głównie z oddziaływań $n \rightarrow \sigma^*$ oraz, w niewielkim stopniu, z oddziaływań $n \rightarrow Ry^*$ (rys. 13a-b).^{32,86} W przypadku wiązań halogenowych oddziałujący orbital Rydberga przynależy do atomu fluorowca, a nie do atomu wodoru (jak to ma miejsce w wiązaniach wodorowych), ale pomimo znamiennych różnic chemicznych pomiędzy tymi atomami, w obu przypadkach orbitale Rydberga wykazują nie tylko podobieństwo topologiczne, ale również energetyczne.



Rysunek 14. Schemat oddziaływań $\pi \rightarrow \sigma^*$ pomiędzy pierścieniami benzenowymi. Oddziaływanie wiążące pomiędzy pierścieniem pierwszym a drugim (a), pomiędzy drugim a pierwszym (b) oraz oba schematy nałożone na siebie (c). Dla przejrzystości pierścień i orbitale cząsteczkowe odsunięto od siebie wzdłuż strzałek. Linia kropkowana przedstawia najkrótszą odległość pomiędzy środkami geometrycznymi orbitali π



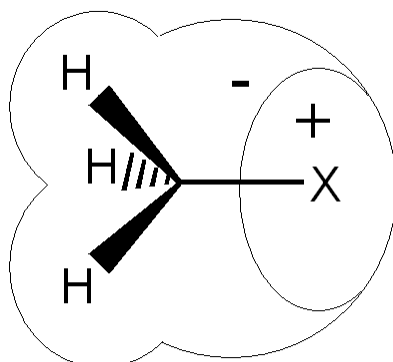
Rysunek 15. Schemat oddziaływań $\pi \rightarrow \pi^*$ pomiędzy pierścieniami benzenowymi. Oddziaływanie wiążące pomiędzy pierścieniem pierwszym a drugim (a), pomiędzy drugim a pierwszym (b) oraz oba schematy nałożone na siebie (c). Dla przejrzystości pierścienie i orbitale cząsteczkowe odsunięto od siebie wzdłuż strzałek. Linia kropkowana przestawia najkrótszą odległość pomiędzy środkami geometrycznymi orbitali π

Asocjacja warstwowa jest powodowana głównie oddziaływaniami pomiędzy zdelokalizowanymi orbitalami π jednej z cząsteczek z antywiązącymi orbitalami σ^* utworzonymi pomiędzy atomami należącymi do układu zdelokalizowanego drugiej cząsteczki (rys. 14a) i *vice versa* (rys. 14b). Te częściowe oddziaływania (rys. 14c) wkładają się zwykle w około 60-80% całkowitej energii oddziaływania asocjacji warstwowej. Pozostała część energii tego typu oddziaływań wynika z oddziaływań pomiędzy zdelokalizowanymi orbitalami π jednej z cząsteczek z antywiązącymi orbitalami π^* układu zdelokalizowanego drugiej cząsteczki (rys. 15a) i odwrotnie (rys. 15b).^{32,55} Przedstawiony schemat oddziaływań wyjaśnia preferencję cząsteczek aromatycznych (omówioną w rozdziale 3) do specyficznego układania się w przestrzeni, ponieważ gdy cząsteczki ułożone są bezpośrednio jedna nad drugą lub są współpłaszczyznowe, to nie mogą występować wiążące oddziaływania pomiędzy orbitalami (rys. 14c, rys. 15c).

Metodę naturalnych orbitali wiązań można również wykorzystać do badania nietypowych wiążących oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak na przykład oddziaływania pomiędzy grupami nitrowymi⁵⁵. Zastosowanie takie zostało dokładnie omówione w rozdziale 5.3.

5.2. Teoria potencjałowa wiązań halogenowych

Przy omawianiu rezultatów badania oddziaływań międzycząsteczkowych otrzymanych za pomocą metod obliczeniowych należy wspomnieć o modelu dziury σ wprowadzonym do opisu wiązań halogenowych i oddziaływań pokrewnych. Opiera się on o, zaobserwowane dla układów modelowych, zjawisko pojawiania się obszaru dodatniego potencjału na powierzchni wykreślonej dla niewielkiej, stałej wartości gęstości elektronowej (na przykład wynoszącej $0.001 \text{ e} \cdot \text{Bohr}^{-3}$)^{79,81}. Przestrzeń ta lokuje się na zewnątrz cząsteczek, w linii wiązań $\sigma \text{ C—X}$ (gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, rys. 16) i stąd też wzięta się nazwa wiązanie dziury σ .⁸¹ Obserwowany efekt wynika z przenikania konturu antywiązącego orbitalu σ^* poza granicę arbitralnie przyjętej powierzchni stałej wartości gęstości elektronowej i dlatego, w kategoriach orbitalowych, wiązanie dziury σ jest szczególnym przypadkiem oddziaływania pomiędzy wolnymi parami elektronowymi akceptora wiązania halogenowego a orbitalami antywiązącymi σ^* donora tegoż wiązania. Jak już wcześniej wzmiankowano wiązanie dziury σ jest pojęciem bardzo ograniczającym obserwowane wiązania halogenowe, ponieważ pomija inne ważne czynniki. W przypadku rozważań opartych o kategorie orbitalowe pominięte są składowe wynikające z oddziaływania pomiędzy wolnymi parami elektronowymi akceptora wiązania halogenowego a orbitalami Rydberga atomu fluorowca³², a w przypadku rozpatrywania charakteru wiązania pomijane są na przykład składowe kowalencyjne⁸⁵.



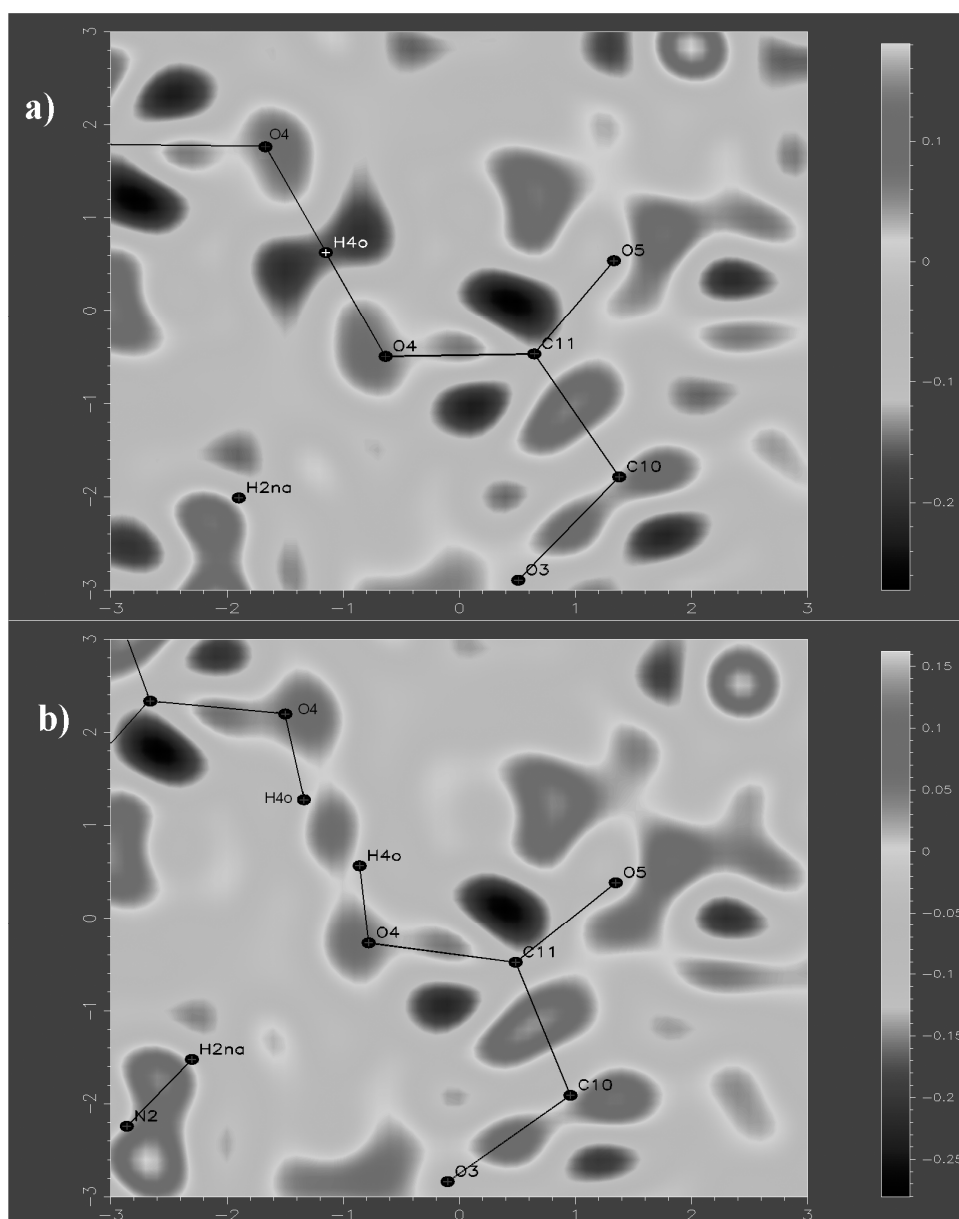
Rysunek 16. Rzut trójwymiarowej powierzchni wykreślonej dla stałej wartości gęstości elektronowej wynoszącej $0.001 \text{ e} \cdot \text{Bohr}^{-3}$ wraz z naniesionymi na nią obszarami dodatniego i ujemnego potencjału elektrostatycznego
X = Cl, Br, I

5.3. Zastosowanie metod obliczeniowych do wyjaśniania problemów strukturalnych w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych

Jak już wspomniano, najczęstszym problemem podczas interpretacji oddziaływań międzycząsteczkowych w rzeczywistej strukturze jest stwierdzenie czy dane oddziaływanie ma charakter wiążący czy też nie. Współcześnie stosowanie metod obliczeniowych do rozwiązywania tego problemu jest bardzo popularne i opiera się o metody przytoczone na początku niniejszego rozdziału. Jednakże metody obliczeniowe mogą służyć do rozwiązywania bardziej złożonych zagadnień niż te przytoczone powyżej.

Nawet gdy istnienie wiązania wodorowego jest pewne, mogą pojawić się pytania dotyczące jego typu. Na przykład badania strukturalne wodorodiglikolanu 2,3-diwodoro-1,3-benzotiazolo-2-iminiowego³⁶ wykazały istnienie wiązań $\text{O} \cdots \text{H}$ pomiędzy jonami wodorodiglikolanowymi, ale ze względu na znaczne rozmycie gęstości elektronowej wokół potencjalnego położenia atomu wodoru nie dawały jednoznacznej odpowiedzi czy badane wiązania wodorowe były symetryczne, czy też nie. Założenie symetrycznych wiązań wodorowych powodowało wystąpienie, na różnicowej syntezie Fouriera, ujemnej gęstości elektronowej wokół atomu wodoru (rys. 17a), a założenie atomu wodoru nieuporządkowanego w dwóch pozycjach prowadziło do wystąpienia maksimum gęstości elektronowej w środku, pomiędzy atomami (rys. 17b).

Analiza danych spektroskopowych również była niejednoznaczna, ponieważ w widmie IR występowało charakterystyczne dla symetrycznych wiązań wodorowych osłabienie pasm absorpcji w zakresie $800\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$, ale mogło być ono również powodowane delokalizacją ładunku występującego w kationie, w obrębie układu NCN.

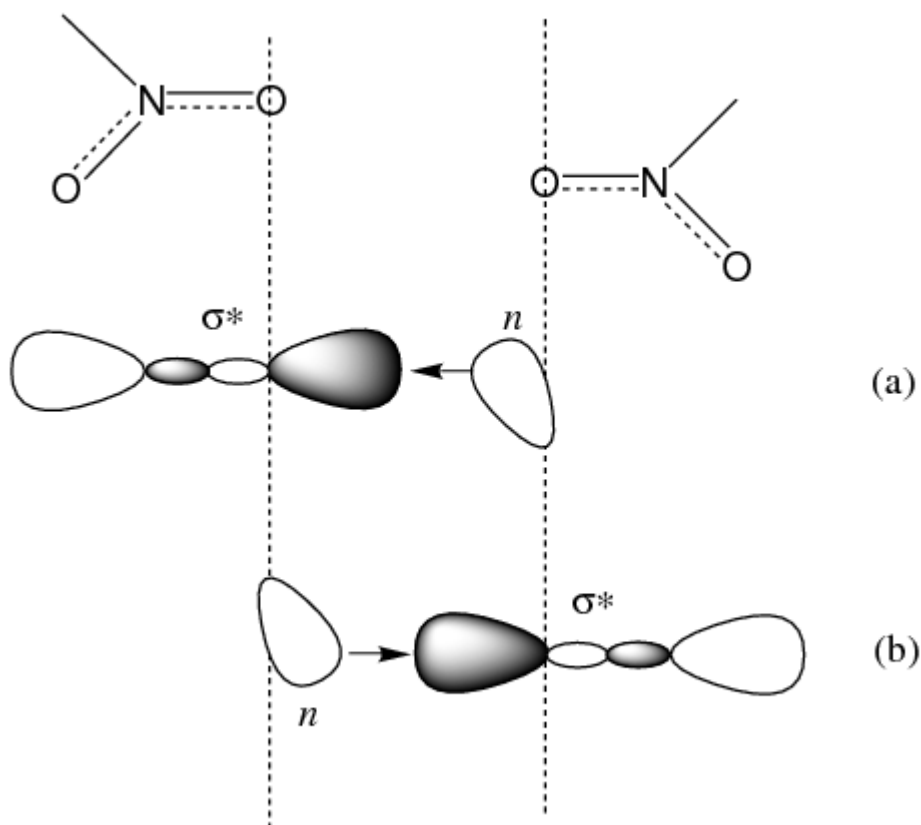


Rysunek 17. Różnicowa mapa gęstości elektronowej ($F_{\text{obserwowane}} - F_{\text{obliczone}}$) w otoczeniu problematycznego wiązania O—H...O w wodorodiglikolanie 2,3-diwodor-1,3-benzotiazolo-2-iminiowym

Problem ten rozwiązano szybko i jednoznacznie za pomocą metod *ab initio*. Obliczenie całkowitej energii układu cząsteczek zawierających wiązania symetryczne prowadziło do wartości wyższych niż ma to miejsce w przypadku

analogicznego układu zawierającego wiązania asymetryczne. Energia poszczególnych wiązań asymetrycznych wynosiła 35 i 16 kcal/mol, a symetrycznych odpowiednio 3 i -20 kcal/mol. Z przytoczonego przykładu wyraźnie widać, że wprowadzenie symetrycznych wiązań wodorowych zawsze prowadziło do niekorzystnych efektów energetycznych, a nawet wystąpienia jednego oddziaływania o charakterze odpychającym. Tym samym można przyjąć, że w omawianym przypadku wiązanie $\text{O—H}\cdots\text{O}$ ma charakter asymetryczny.

W badaniu oddziaływań międzycząsteczkowych występują czasem układy cząsteczek, w których wiążący charakter oddziaływań nie ulega wątpliwości, ale niekoniecznie musi on być spowodowany konkretnym wiązaniem (oddziaływaniem pomiędzy konkretnymi atomami), a może wynikać jedynie z różnorodnych sił występujących pomiędzy całymi cząsteczkami. W tych przypadkach również w sukurs przychodzą metody obliczeniowe. Na przykład 4-metylo-2-nitroanilina w stanie stałym upakuje się w ten sposób, że występują krótkie odległości pomiędzy grupami nitrowymi. Z powodu budowy grupy nitrowej, w której formalnie może występować ładunek dodani i ujemny $[\text{O}^-\text{N}(\text{R})^+=\text{O}]$ nie można było stwierdzić czy wiążący krótki kontakt jest spowodowany tylko siłami elektrostatycznymi pomiędzy naładowanymi atomami, czy też występuje realne oddziaływanie międzycząsteczkowe (oddziaływanie pomiędzy orbitalami obu cząsteczek). W takich przypadkach pomocny jest drugorzędowy rachunek zaburzeń, zaimplementowany w metodzie naturalnych orbitali wiązań. Wykonana tą metodą obliczeniową analiza oddziaływań orbitali wykazała, że obserwowany krótki kontakt jest rzeczywistym wiązaniem międzycząsteczkowym występującym pomiędzy dwiema grupami nitrowymi i wynika on z oddziaływań pomiędzy wolną parą elektronową atomu tlenu grupy nitrowej jednej cząsteczki z antywiązącymi orbitalami N—O drugiej cząsteczki (rys. 18a) i, odwrotnie, pomiędzy wolną parą elektronową atomu tlenu drugiej cząsteczki z antywiązącymi orbitalami N—O pierwszej cząsteczki (rys. 18b). Tym samym oddziaływanie pomiędzy dwiema grupami nitrowymi jest częściowo podobne do wiązań wodorowych (występuje oddziaływanie wolna para elektronowa – orbital antywiązący), a częściowo do oddziaływań asocjacji warstwowej (występuje identyczna para oddziaływań pomiędzy pierwszą cząsteczką i drugą, a drugą i pierwszą, rys. 18). Analogia do oddziaływań asocjacji warstwowej wynika z faktu delokalizacji wiązań, a co za tym idzie bardzo podobnej struktury elektronowej obu grup nitrowych i możliwości tworzenia identycznych (lub prawie identycznych) oddziaływań przez obie grupy.

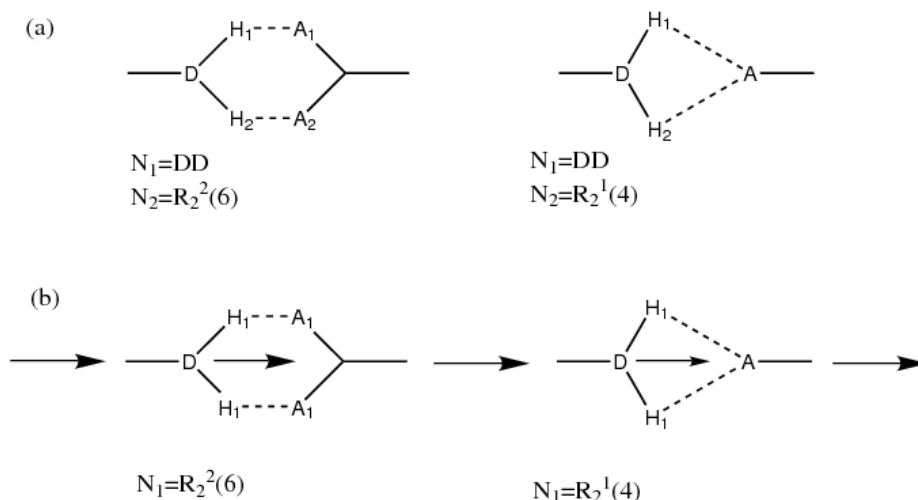


Rysunek 18. Schemat oddziaływań pomiędzy grupami nitrowymi. Oddziaływanie wiążące pomiędzy grupą pierwszą a drugą (a) i pomiędzy drugą a pierwszą (b)

6. Teoria grafów w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych

Oddziaływania międzycząsteczkowe tworzą pewne powtarzające się wzory w strukturze kryształu. Opis poszczególnych oddziaływań, zależności geometrycznych i symetrii kryształu jest wystarczający do pełnego zdefiniowania supracząsteczkowych motywów, jednakże ze względu na relatywnie skomplikowany opis matematyczny jest on mało użyteczny, a porównanie pomiędzy poszczególnymi kryształami jest nader zawile i często nie prowadzi do żadnych ogólnych wniosków. Problemy wynikające ze *stricte* geometrycznego podejścia do opisu sieci oddziaływań międzycząsteczkowych doprowadziły do wprowadzenia teorii grafów jako narzędzia do systematycznego opisu motywów supracząsteczkowych^{121,122}. Pierwotnie teorię grafów stosowano do opisu wiązań wodorowych^{123,124}, ale ze względu na prostotę zastosowania i jednoznaczność,

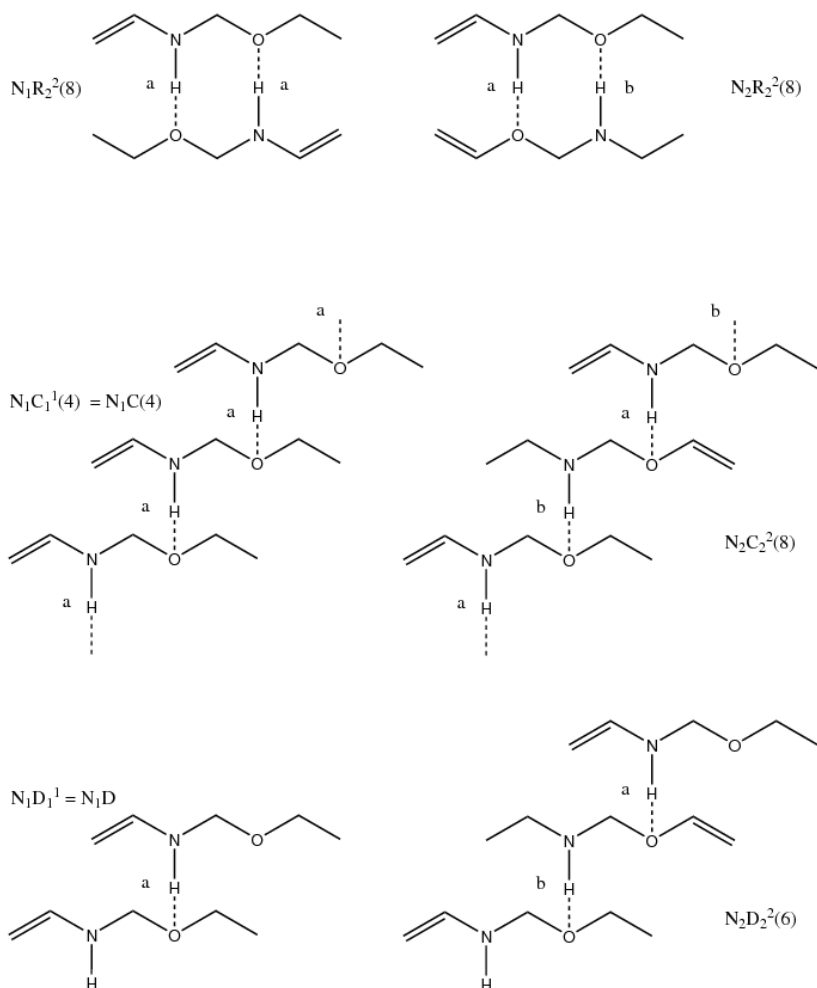
znalazła ona zastosowanie przy charakteryzowaniu motywów tworzonych przez inne oddziaływania międzycząsteczkowe¹²⁵, takie jak na przykład wiązania halogenowe⁸⁶.



Rysunek 19. Wiązania wodorowe strukturalnie różne (a) i tożsame (b). Strzałki oznaczają dwukrotną obrotową oś symetrii, a takie same indeksy dolne oznaczają strukturalnie tożsame atomy (atomy powiązane elementem symetrii). Ze względu na symetrię grafy pierwszego rzędu w przykładzie (b) są takie same jak grafy drugiego rzędu w przykładzie (a)

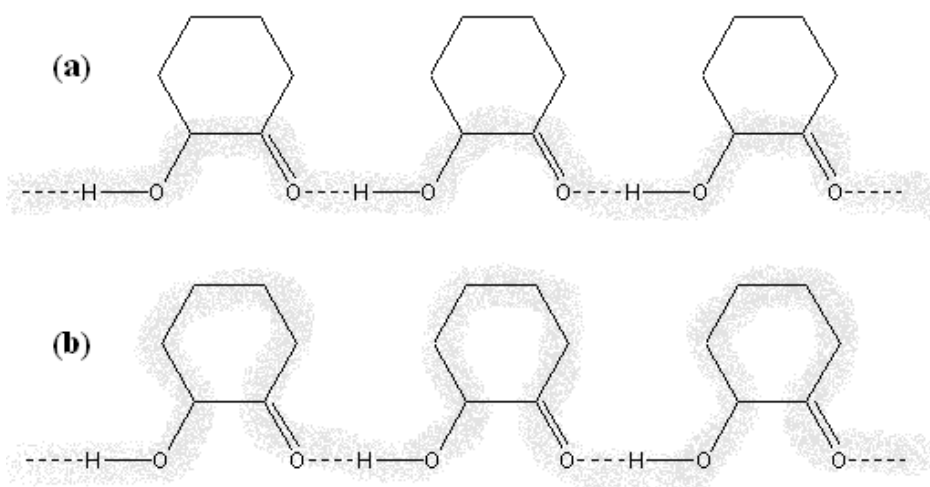
Zgodnie z teorią grafów wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe można sprowadzić do trzech podstawowych wzorów opisywanych trzema wskaźnikami (G) literowymi: łańcuchów (oznaczanych literą C od angielskiego słowa „chain”), pierścieni (oznaczanych literą R – ang. „ring”) i niecyklicznych połączeń skończonych (oznaczanych literą D)¹²⁵. W przypadku oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych (które z samej swej istoty muszą tworzyć pierścienie) używa się litery S zamiast litery R zarezerwowanej wyłącznie do oddziaływań międzycząsteczkowych. Do opisu wzorów przestrzennych tworzonych przez oddziaływania używa się deskryptorów zawierających wskaźnik literowy tworzonego wzoru, liczbę donorów danego oddziaływania (d) zapisanych w indeksie dolnym wskaźnika, liczbę akceptorów danego oddziaływania (a) zapisanych w indeksie górnym wskaźnika i zapisany w nawiasie stopień wzoru (n) określający liczbę atomów uwikłanych we wzór: $G_d^a(n)$. Jeżeli liczba donorów (d) i akceptorów (a) we wzorze wynosi 1, to wartości te pomija się i deskryptor przyjmuje postać $G(n)$. Podkreślić należy, że z formalnego punktu widzenia stopień wzoru to długość ścieżki w grafie, a nie długość drogi, choć obie te wartości będą zawsze jednakowe w omawianym zastosowaniu. Aby uniknąć pomyłki pomiędzy niecyklicznymi połączeniami skończonymi i donorami oddziaływań, te pierwsze zapisuje się dużą literą (D), a te drugie małą literą (d)

(odwrotnie niż to ma miejsce w przypadku typowej symboliki wiązania wodorowego $D-H\cdots A$). Aplikacja teorii grafów do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych prowadzi do potrzeby jednoznacznego określenia tożsamyh oddziaływań międzycząsteczkowych. I tak, za te same oddziaływania międzycząsteczkowe uważa się te oddziaływania, które są powiązane ze sobą za pomocą elementów symetrii krystalograficznej (rys. 19). Jeżeli występuje symetria niekrystalograficzna (np. cząsteczkowa lub inna), to nawet gdy oddziaływania międzycząsteczkowe składają się z takich samych atomów i mają takie same parametry geometryczne, to muszą być uznane za nietożsame (rys. 19).



Rysunek 20. Grafy pierwszego rzędu (N_1) i grafy drugiego rzędu (N_2) dla trzech podstawowych wzorów: łańcuchów (C), pierścieni (R) i niecyklicznych połączeń skończonych (D). Litera „a” i „b” rozróżniają strukturalnie nietożsame wiązania wodorowe

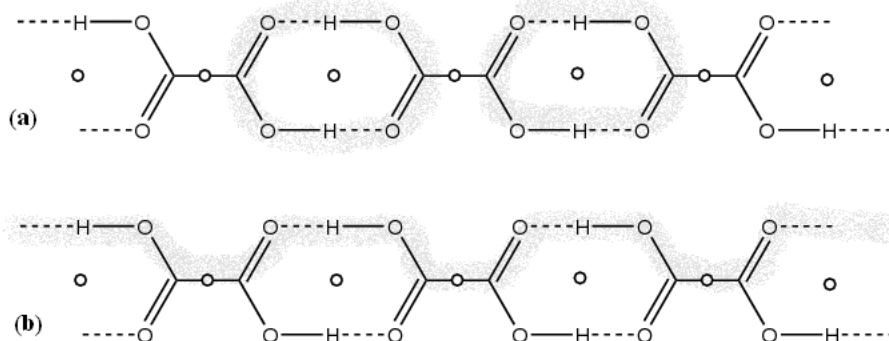
Każdy wzór oddziaływań zawierający to samo oddziaływanie międzycząsteczkowe nazywany jest motywem, a zestawienie wszystkich motywów występujących w strukturze tworzy graf jednostkowy (N_1) nazywany również grafem pierwszego rzędu (rys. 20). Jeżeli w jednym wzorze oddziaływań występują dwa różne oddziaływania międzycząsteczkowe, to mówi się o grafie podwójnym (N_2) lub grafie drugiego rzędu (rys. 20). Trzy lub większa liczba różnych oddziaływań w jednym motywie tworzy odpowiednio grafy trzeciego (N_3) i wyższych (N_k) rzędów. Nadmienić należy, że z definicji graf pierwszego rzędu powinien zawierać wszystkie motywy, ale nie jest to konieczne w przypadku grafu rzędu drugiego i wyższych rzędów. Ponieważ w wielu przypadkach przy definiowaniu stopnia wzoru można przeprowadzić drogi grafu na wiele sposobów, to wyróżnia się graf podstawowy zawierający najniższe możliwe stopnie każdego wzoru i graf złożony zawierający stopnie wzoru większe od najniższych (rys. 21). Graf mieszany będzie posiadał różną liczbę wzorów o stopniach najniższych i wyższych od najniższych.



Rysunek 21. Graf podstawowy $C(5)$ o stopniu wzoru = 5 (a) i graf złożony $C(9)$ o stopniu wzoru = 9 (b) zawierający takie samo wiązanie wodorowe

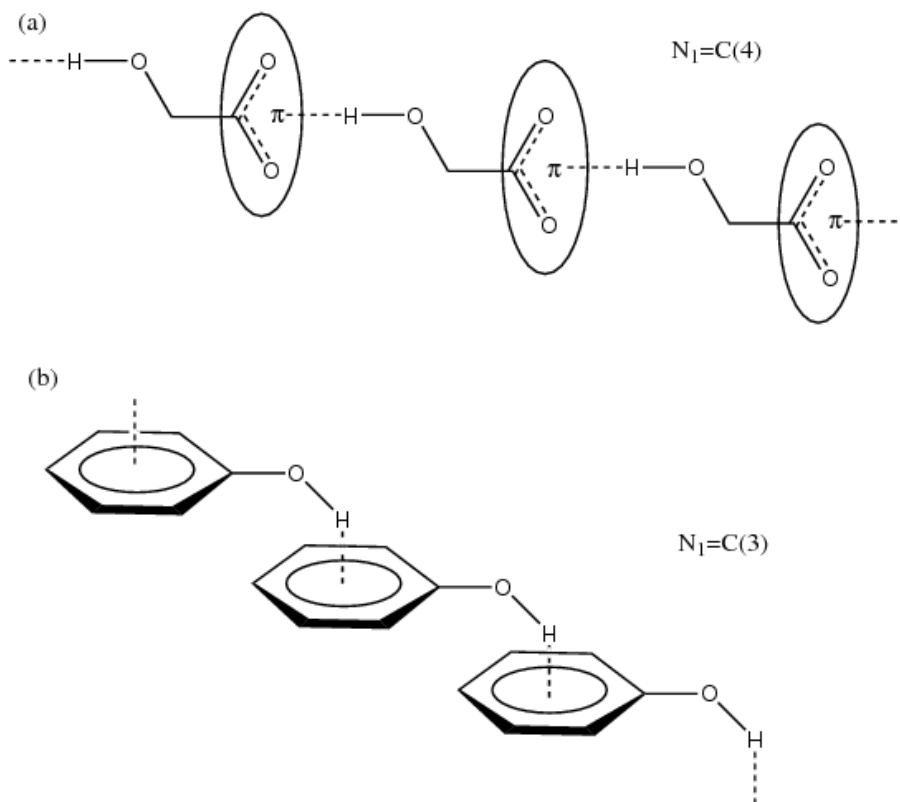
W przypadku zapisywania grafów pierwszego rzędu można umieścić symbol równości lub równoważności pomiędzy symbolem rzędu i deskryptorami grafu, przy czym, w oparciu o definicję, jest to poprawne jedynie wtedy, gdy umieszczone są deskryptory wszystkich motywów występujących w strukturze. W przypadku grafów drugiego i wyższych rzędów do umieszczenia symbolu równości lub równoważności wystarczające jest wymienienie jednego deskryptora opisującego dwa lub odpowiednią większą liczbę różnych oddziaływań międzycząsteczkowych, ponieważ definicja tychże grafów nie narzuca konieczności zawierania wszystkich występujących motywów.

Jeżeli przy danym rzędzie grafu do opisu tych samych wiązań wodorowych można zastosować więcej niż jeden deskryptor, to drugi i kolejne deskryptory umieszcza się w nawiasach kwadratowych po arbitralnie wybranym deskrypcie wiodącym. W przypadku grafów pierwszego rzędu więcej niż jeden deskryptor, dla tych samych wiązań wodorowych, można znaleźć najczęściej dla cząsteczek posiadających wewnętrzny element symetrii (rys. 22).



Rysunek 22. Schemat wiązań wodorowych opisany deskryptorami $R_2^2(8)$ (a) i $C(5)$ (b) prowadzącymi do symbolu grafu podstawowego $N_1C(5)[R_2^2(8)]$ lub $N_1R_2^2(8)[C(5)]$ (zależnie od arbitralnie przyjętego deskryptora wiodącego)
Koła oznaczają środki symetrii

Jak już wspomniano wcześniej, zastosowanie teorii grafów do opisu motywów tworzonych przez wiązania wodorowe jest współcześnie pospolite, lecz rzadziej spotyka się aplikację tej metody do charakteryzowania motywów tworzonych przez inne rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, choć metoda ta może być we wszystkich przypadkach z powodzeniem zastosowana. W przypadku wiązań halogenowych lub jakichkolwiek innych oddziaływań przez przestrzeń, tworzonych przez następujące po sobie pojedyncze atomy, występuje pełna analogia pomiędzy nimi a omówionymi wiązaniami wodorowymi (np. w wiązanach halogenowych atom wodoru jest zastępowany przez atom fluorowca) i zastosowanie do nich teorii grafów nie nastręcza trudności. Pewne wątpliwości mogą budzić układy, w których oddziałują elektrony π tworzące wiązania pomiędzy dwoma lub większą liczbą atomów, ponieważ trudno jest wtedy jednoznacznie określić, który z atomów będzie akceptorem lub donorem. Rozwiązaniem tego problemu jest założenie, że cały układ aromatyczny lub zdelokalizowany jest jednym wierzchołkiem (węzłem między krawędziami) grafu (rys. 23).



Rysunek 23. Przykładowe grafy tworzone przez układy zdelokalizowane i aromatyczne.
Jeden wierzchołek grafu stanowi grupa karboksylanowa (obwiedziona elipsą) (a)
i pierścień benzenowy (b)

Literatura

- ¹ Muller-Dethlefs K., Hobza P., *Chem. Rev.* **100**, 143 (2000).
- ² Lodish H., Berk A., Zipursky S.L., Matsudaira P., Baltimore D., Darnell J., *Molecular Cell Biology*. Freeman, New York (2000).
- ³ Lee S., Mallik A.B., Fredrickson D.C., *Cryst. Grow. Des.* **4**, 279 (2004).
- ⁴ Sparkes H.A., Raithby P.R., Clot E., Shields G.P., Chisholm J.A., Allen F.H., *CrystEngComm*. **8**, 563 (2006).
- ⁵ Glusker J.P., *Topics in Current Chemistry*, **198**, 1 (1998).
- ⁶ Wrener A., *Liebig's Annalen der Chemie*. **332**, 261 (1902).
- ⁷ Hantzsch A., *Chemische Berichte*. **43**, 3049 (1910).
- ⁸ Pfeiffer P., *Liebig's Annalen der Chemie*. **398**, 137 (1913).

- ⁹ Latimer W.M., Rodebush W.H., *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1419 (1920).
- ¹⁰ Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- ¹¹ Pauling L., *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1939).
- ¹² Pauling L., Corey R.B., Branson H.R., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **37**, 205 (1951).
- ¹³ Watson J.D., Crick F.H.C., *Nature (London)*. **171**, 737 (1953).
- ¹⁴ Pimentel G.C., McClellan A.L., *The hydrogen bond*. Freeman, San Francisco (1960).
- ¹⁵ Green R.D., *Hydrogen bonding by C—H groups*. Macmillan, London (1974).
- ¹⁶ Taylor R., Keannard O., *Am. Chem. Soc.* **104**, 5063 (1982).
- ¹⁷ Hunter C.A., Sanders J.K.M., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990).
- ¹⁸ *Structure and Bonding 126. Halogen Bonding - Fundamentals and Application*. Ed. Metrangolo P. Resnati G. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008).
- ¹⁹ Schottel B.L., Chifotides H.T., Dunbar K.R., *Chem. Soc. Rev.* **37**, 68 (2008).
- ²⁰ Hay B.P., Custelcean R., *Cryst. Growth Des.* **9**, 2539 (2009).
- ²¹ Kruszynski R., Trzesowska-Kruszynska A., Majewski P., Łukaszewicz E., Majewska K., Sierański T., Lewiński B., *J. Mol. Struct.* **970**, 79 (2010).
- ²² Małecki J.G., Kruszynski R., Jaworska M., Lodowski P., Mazurak Z., *J. Organomet. Chem.* **693**, 1096 (2008).
- ²³ Małecki J.G., Kruszynski R., Jaworska M., Lodowski P., *J. Coord. Chem.* **60**, 741 (2007).
- ²⁴ Wright W.B., Meyers E.A., *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 1173 (1980).
- ²⁵ Kruszynski R., *Cent. Eur. J. Chem.* **6**, 542 (2008).
- ²⁶ Jeffrey G.A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press. Oxford (1997).
- ²⁷ Coulson C.A., *Valence*. Oxford University Press, Oxford (1952).
- ²⁸ *Hydrogen bonding*. Ed. Hadzi D. Pergamon Press, New York (1959).
- ²⁹ Cotton F.A., Luck R.L., *Inorg. Chem.* **28**, 3210 (1989).
- ³⁰ Aakeröy C.B., Seddon K.R., *Chem. Soc. Rev.* **22**, 397 (1993).
- ³¹ Kruszynski R., *Acta Cryst.* **C65**, o396 (2009).
- ³² Kruszynski R., Trzesowska-Kruszynska A., *Acta Cryst.* **C66**, o449 (2010).
- ³³ Perrin C.L., *Acc. Chem. Res.* **43**, 1550 (2010).
- ³⁴ Knak Jensen S.J., Csizmadia I.G., *Chem. Phys. Lett.* **319**, 220 (2000).
- ³⁵ Kumagai T., Kaizu M., Okuyama H., Hatta S., Aruga T., Hamada I., Morikawa Y., *Phys. Rev. B* **81**, 045402 (2010).
- ³⁶ Trzesowska-Kruszynska A., Kruszynski R., *Acta Cryst.* **C65**, o19 (2009).
- ³⁷ Albert N.A., *Infrared Absorption Associated with Strong Hydrogen Bonds*. California Institute of Technology, Pasadena, California (1961).
- ³⁸ Nyquist R.A., *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. Academic Press, London (2001).
- ³⁹ Richardson T., de Gala S., Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12875 (1995).

- ⁴⁰ Crabtree R.H., Siegbahn P.E.M., Eisenstein O., Rheingold A.L., Koetzle T.F., *Acc. Chem. Res.* **29**, 348 (1996).
- ⁴¹ Dill J.D., Schleyer P. v. R., Binkley J.S., Pople J.A., *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6159 (1977).
- ⁴² DeFrees D.J., Raghavachari K., Schlegel H.B., Pople J.A., Schleyer P. v. R., *J. Phys. Chem.* **91**, 1857 (1987).
- ⁴³ Cotton F.A., Matonic J.H., Murillo C.A., *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6047 (1998).
- ⁴⁴ Rozas I., Alkorta I., Elguero J., *J. Phys. Chem.* **A101**, 4236 (1997).
- ⁴⁵ Desiraju G.R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford (1999).
- ⁴⁶ Pearson R.G., *Chem. Rev.* **85**, 41 (1985).
- ⁴⁷ Brookhart M., Green M.L.H., *J. Organometall. Chem.*, **250**, 395 (1983).
- ⁴⁸ Schneider J.J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **35**, 1068 (1996).
- ⁴⁹ Scherer W., McGrady G.S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **43**, 1782 (2004).
- ⁵⁰ Crabtree R.H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 78 (1993).
- ⁵¹ Hamilton W.C., Ibers J.A., *Hydrogen Bonding in Solids*. Benjamin Press, New York (1968).
- ⁵² Steiner T., Saenger W., *Carbohydr. Res* **259** 1 (1994).
- ⁵³ Murray-Rust P., Glusker J.P., *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1018 (1984).
- ⁵⁴ Steiner T., Desiraju G.R., *Chem. Commun.* 891 (1998).
- ⁵⁵ Kruszynski R., Sieranski T., *Cent. Eur. J. Chem.* **9**, 94 (2011).
- ⁵⁶ Rutherford R.A., Pullan B.R., Isherwood I., *Neuroradiology.* **11**, 15 (1976).
- ⁵⁷ Haffner H., Appel H., Holmes K.C., *Eur. Biophys. J.* **14**, 37 (1986).
- ⁵⁸ Legon A.C., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 275 (1983).
- ⁵⁹ Garg A.N., Goel P.S., *J. Inorg. Nuclear Chem.* **31**, 697 (1969).
- ⁶⁰ Emsley J., *Chem. Soc. Rev.* **9**, 91 (1980).
- ⁶¹ Kruszynski R., Trzesowska-Kruszynska A., *Acta Cryst.* **C65**, o624 (2009).
- ⁶² Hughes A., *Proc. R. Soc. London.* **A155**, 710 (1936).
- ⁶³ Alexander A. E., *J. Chem. Soc.* 1813 (1937).
- ⁶⁴ Abraham R.J., Eivazi F., Pearson H., Smith K.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 698 (1976).
- ⁶⁵ Abraham R.J., Eivazi F., Pearson H., Smith K.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 699 (1976).
- ⁶⁶ Burley S.K., Petsko G.A., *Adv. Protein Chem.* **39**, 125 (1988).
- ⁶⁷ Saenger W., *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer-Verlag, New York (1984).
- ⁶⁸ Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W., *Chem. Rev.* **94**, 1767 (1994).
- ⁶⁹ Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W., *J. Phys. Chem.* **100**, 18790 (1996).
- ⁷⁰ Marsili S., Chelli R., Schettino V., Procacci P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2673 (2008).
- ⁷¹ Sinnokrot M.O., Valeev E.F., Sherrill C.D., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10887 (2002).
- ⁷² Bates D.M., Anderson J.A., Oloyede P., Tschumper G.S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2775 (2008).

- ⁷³ Antony J., Grimme S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2722 (2008).
- ⁷⁴ Guthrie F., *J. Chem. Soc.* **16**, 239 (1863).
- ⁷⁵ Lewis G.N., *J. Franklin Inst.* **226**, 301 (1938).
- ⁷⁶ Mulliken R.S., *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952).
- ⁷⁷ Mulliken R.S., Person W.B., *Molecular complexes*. Wiley-Interscience, New York (1969).
- ⁷⁸ Metrangolo P., Pilatib T., Resnati G., *CrystEngComm*. **8**, 946 (2006).
- ⁷⁹ Politzer P., Lane P., Concha M.C., Ma Y., Murray J.S., *J. Mol. Model.* **13**, 305 (2007).
- ⁸⁰ Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G., *Acc. Chem. Res.* **38**, 386 (2005).
- ⁸¹ Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P., *J. Mol. Model.* **13**, 291 (2007).
- ⁸² Murray J.S., Lane P., Clark T., Politzer P., *J. Mol. Model.* **13**, 1033 (2007).
- ⁸³ Murray J.S., Lane P., Politzer P., *J. Mol. Model.* **15**, 723 (2009).
- ⁸⁴ Politzer P., Murray J.S., Lane P., *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 3046 (2007).
- ⁸⁵ Palusiak M., *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **945**, 89 (2010).
- ⁸⁶ Kruszynski R., *Acta Cryst.* **C63**, o389 (2007).
- ⁸⁷ Wiberg K.B., Bader R.F.W., Lau C.D.H., *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 985 (1987).
- ⁸⁸ Bader R.F.W., *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- ⁸⁹ Bader R.F.W., Gough K.M., Laidig K.E., Keith T.A., *Mol. Phys.* **75**, 1167 (1992).
- ⁹⁰ Bader R.F.W., Keith T.A., *J. Chem. Phys.* **99**, 3683 (1993).
- ⁹¹ Foster J.P., Weinhold F., *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7211 (1980).
- ⁹² Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F., *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).
- ⁹³ Jansen H.B., Ross P., *Chem. Phys. Lett.* **3**, 140 (1969).
- ⁹⁴ Liu B., McLean A.D., *J. Chem. Phys.* **59**, 4557 (1974).
- ⁹⁵ Mayer I., *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 341 (1983).
- ⁹⁶ Boys S.F., Bernardi F., *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- ⁹⁷ Simon S., Duran M., Dannenberg J.J., *J. Chem. Phys.* **105**, 11024 (1996).
- ⁹⁸ Hobza P., Müller-Dethlefs K., *Non-covalent Interactions: Theory and Experiment*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2009).
- ⁹⁹ Wojciechowski P.M., *Wiadomości Chemiczne.* **59**, 193 (2005).
- ¹⁰⁰ Löwdin P.-O., *Phys. Rev.* **97**, 1509 (1955).
- ¹⁰¹ Weinhold F., *Natural Bond Orbital Methods*. w *Encyclopedia of Computational Chemistry*. red. Schleyer P. v.R. Allinger N.L. Clark T. Gasteiger J. Kollman P.A. Schaefer III H.F. Schreiner P.R. John Wiley & Sons, Chichester, UK, **3**, 1792-1811 (1998).
- ¹⁰² Reed A.E., Weinhold F., *J. Chem. Phys.* **83**, 1736 (1985).
- ¹⁰³ Reed A.E., Weinhold F., *J. Chem. Phys.* **78**, 4066 (1983).
- ¹⁰⁴ Reed A.E., Weinstock R.B., Weinhold F., *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- ¹⁰⁵ Carpenter J.E., Weinhold F., *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **169**, 41 (1988).
- ¹⁰⁶ Weinhold F., Landis C.R., *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.* **2**, 91 (2001).
- ¹⁰⁷ Weinhold F., Landis C.R., *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, Cambridge (2005).

- ¹⁰⁸ Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
¹⁰⁹ Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
¹¹⁰ Møller C., Plesset M.S., *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
¹¹¹ Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M., *J. Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
¹¹² Saebo S., Almlof J., *Chem. Phys. Lett.* **154**, 83 (1989).
¹¹³ Krishnan R., Pople J.A., *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 91 (1978).
¹¹⁴ Raghavachari K., Pople J.A., Replogle E.S., Head-Gordon M., *J. Phys. Chem.* **94**, 5579 (1990).
¹¹⁵ Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A., *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
¹¹⁶ Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A., *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
¹¹⁷ Trzesowska A., Kruszynski R., *J. Mol. Struct. TEOCHEM.* 714, 175 (2005).
¹¹⁸ Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti R., Saunders V.R., Zicovich-Wilson C.M., *Z. Kristallogr.* **220**, 571 (2005).
¹¹⁹ Kruszynski R., *Polish J. Chem.* **83**, 615 (2009).
¹²⁰ Kruszynski R., *Acta Cryst.* **C67**, o52 (2011).
¹²¹ Etter M.C., *Accounts Chem. Res.* **23**, 120 (1990).
¹²² Etter M.C., MacDonald J. C. Bernstein J. *Acta Cryst.* **B46**, 256 (1990).
¹²³ Etter M.C., *J. Phys. Chem.* **95**, 4601 (1991).
¹²⁴ Bernstein J., *Acta Cryst.* **B47**, 1004 (1991).
¹²⁵ Bernstein J., Davis R.E., Shimon L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555 (1995).

INTRODUCTION TO DIRECTIONAL INTERMOLECULAR INTERACTIONS. HYDROGEN BONDS, STACKING INTERACTIONS AND HALOGEN BONDS

Summary

The review presents the typical bonding intermolecular interactions: hydrogen bonds, halogen bonds and stacking interactions. The first part describes the specific types of intermolecular interactions, including their definitions, energy and selected properties. The second part deals with the application of quantum-mechanical methods to study of intermolecular interactions, especially the appliance of the natural bond orbitals method, and usage of *ab initio* calculations for solving of structural problems appearing during the above mentioned studies. All above referred interactions have been presented in orbital terms. The third part describes the novel employment of graph theory to characterise the motifs formed by intermolecular interactions in the solid state.