



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Petar Šutalo

Student 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# USPOREDBA VEZA $\sigma$ - I $\pi$ -ŠUPLJINA KROZ PROUČAVANJE HALOGENSKIH VEZA

## Kemijски seminar 1

Rad je izrađen prema znanstvenom radu  $\sigma$ -Hole Bond vs  $\pi$ -Hole Bond: A Comparison Based on Halogen Bond

Zagreb, godina. 2020.



## Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	2
2.1. Porijeklo uzroka interakcije.....	2
2.2. Definicija veze i donora veze .....	2
2.3. Usmjerenost veze.....	6
2.4. Akseptori i nomenklatura .....	7
2.5. Jačina halogenske veze .....	10
2.6. Predviđanje jačine donora/akceptora.....	12
2.7. Prava priroda veze .....	13
2.8. Istovremena prisutnost s drugim interakcijama.....	15
§ 3. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.1. Porijeklo uzroka interakcije.....	Error! Bookmark not defined.
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XIX



## § 1. UVOD

Nejednolika raspodjela jezgri i elektrona u molekuli može dovesti do prevladavanja utjecaja jednog naboja, negativnog od elektrona ili pozitivnog od jezgri, u nekoj točki pa i cijelom jednom dijelu molekule. Dijelovi molekule u kojima prevladava utjecaj elektrona označavaju se kao područja parcijalnog negativnog naboja, dok se dijelovi molekule u kojima prevladava utjecaj jezgri označavaju kao područja parcijalnog pozitivnog naboja. Prava definicija područja s prevladavajućim utjecajem elektrona/jezgri bit će dana elektrostatskim potencijalom u nastavku rada. Električno polje između područja parcijalnog negativnog i pozitivnog naboja može dovesti do međumolekulskih interakcija.<sup>1</sup>

Često se, krivo, o halogenim atomima u molekulama razmišlja kao o područjima parcijalnog negativnog naboja. Takvo krivo razmišljanje često dovodi do zbunjenosti kada se halogenskom interakcijom opisuje međudjelovanje između halogenog atoma jedne molekule i atoma s nepodijeljenim elektronskim parom, odnosno negativno nabijenim atomom druge molekule. Prema takvom načinu razmišljanja proizlazi da se (privlačne) međumolekulske interakcije ostvaruju između dvaju područja parcijalnog negativnog naboja iako je poznato da je interakcija istoimenih naboja odbojna, a ne privlačna.<sup>2</sup> Prvi primjer međumolekulske interakcije između atoma halogena i atoma parcijalnog negativnog naboja neke molekule je  $I_2 \cdots NH_3$  i potječe još iz 1812.<sup>3</sup>

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Porijeklo uzroka interakcije

Teorija molekularskih orbitala nastajanje kovalentne veze tumači preklapanjem polupopunjenih orbitala. Atomske i molekulske orbitale su matematičke funkcije, što znači da nisu objekti koji postoje u realnom svijetu. Međutim, kvadrati atomskih i molekularskih orbitala su gustoće vjerojatnosti raspodjele elektrona – funkcije iz kojih je moguće izračunati vjerojatnost nalaženja jednog ili svih elektrona (ovisno radi li se o atomskoj ili molekularskoj orbitali) – pa kada se u žargonu pojednostavljeno govori da atom „ima“ neku orbitalu zapravo se misli na elektronsku gustoću atoma opisanu tom orbitalom.<sup>4</sup> Valentna ljuska halogenih atoma ima  $s^2p_x^2p_y^2p_z^1$  elektronsku konfiguraciju. Sigma-veza ( $\sigma$ -veza), odnosno molekula halogena nastat će preklapanjem dviju polupopunjenih  $p_z$  orbitala. Najveći dio elektronske gustoće opisane orbitalom  $\sigma$ -veze nalazi se između povezanih atoma. Elektronska gustoća opisana „ $p_x$ “ i „ $p_y$ “ orbitalama na halogenim atomima u molekuli stvara područje parcijalnog negativnog naboja okomitu na  $\sigma$ -vezu (odnosno  $z$ -os). Kako se najveći dio elektronske gustoće opisan orbitalom nastale  $\sigma$ -veze nalazi između povezanih atoma halogena, na „rubovima“ molekule halogena u produžetku  $\sigma$ -veze prisutna su područja smanjene elektronske gustoće, a time parcijalnog pozitivnog naboja.<sup>5</sup>

### 2.2. Definicija veze i donora veze

Postoji li u nekom prostoru nejednolika raspodjela naboja, u točkama tog prostora postojat će vrijednost elektrostatskog potencijala različita od nule. Elektrostatski potencijal u nekoj točki prostora je energija potrebna za dovesti jedinični (elementarni) pozitivni naboj u tu točku prostora. Istoimeni naboji se odbijaju, stoga je potrebno uložiti energiju za njihovo približavanje. S obzirom na to da je elektrostatski potencijal definiran za dovođenje pozitivnog jediničnog naboja u neku točku, elektrostatski potencijal u točki oko koje prevladava utjecaj pozitivnog naboja imat će pozitivnu vrijednost. Obrnuto, negativna vrijednost elektrostatskog

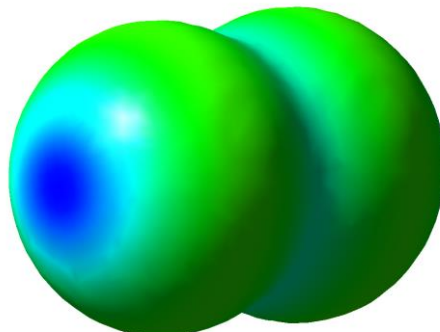
potencijala u nekoj točki podrazumijeva veći utjecaj negativnog naboja. Na ovaj način se iz vrijednosti elektrostatskog potencijala u nekoj točki može odrediti prevladava li u toj točki utjecaj pozitivnog ili negativnog naboja. Molekulski elektrostatski potencijal je elektrostatski potencijal u nekoj točki prostora u kojem se nalazi molekula. Molekula je kolekcija točkastih naboja, odnosno jezgri i elektrona. Molekulski elektrostatski potencijal je suma njihovih pojedinih doprinosa. Elektroni se daleko brže gibaju nego jezgre, pa je vrlo dobra aproksimacija ona u kojoj je položaj jezgara fiksiran. Aproksimacija je poznata kao Born-Oppenheimerova aproksimacija. Položaj elektrona nije moguće egzaktno odrediti, nego se interakcija jediničnog naboja s elektronima računa integriranjem elektronske gustoće. Kvantitativni izraz za elektrostatski potencijal,  $V$ , u točki  $r$  je:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}$$

gdje je  $Z$  naboj određene jezgre na udaljenosti  $R_A$ , a  $\rho(r)$  gustoća raspodjele elektrona.<sup>6</sup>

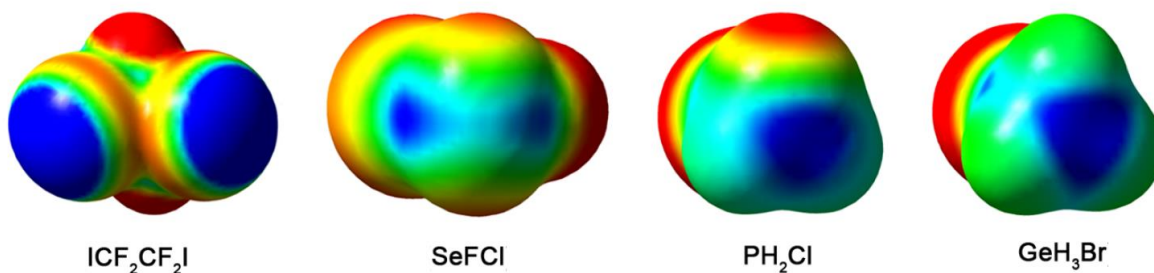
S obzirom na to da se elektronska gustoća mijenja s položajem, vrijednosti elektrostatskog potencijala neke molekule mogu se međusobno uspoređivati kada su izračunate na istoj razini elektronske gustoće. Obično se za molekule u plinovitom stanju izabire elektronska gustoća vrijednosti 0,001 a.u. Ta vrijednost elektronske gustoće opisuje volumen jednak volumenu definiranom van der Waalsovom radijusom i unutar njega je vjerojatnost nalaženja elektrona 95 – 98 %. Za otopine elektronska gustoća vrijednosti 0,002 a.u. daje površinu molekule definiranu van der Waalsovom radijusom.<sup>7</sup> Površina opisana elektronskom gustoćom 0,001/0,002 a.u. naziva se površinom molekule. Egzaktno teoretski gledano površinu molekule nije moguće definirati jer radijalna gustoća vjerojatnosti pada na nulu u beskonačnosti. Vrijednost molekulskog elektrostatskog potencijala u točkama prostora (3D) prikazuje se bojama jer je molekulski elektrostatski potencijal skalarna funkcija tri varijable, a crtež grafa skalarne funkcije tri varijable nije moguće prikazati u trodimenzijskom prostoru. Graf skalarne funkcije tri varijable nalazi se u četverodimenzijskom prostoru. Pozitivan elektrostatski potencijal prikazuje se nijansama plave, negativan nijansama crvene, a elektrostatski potencijal oko nulte vrijednosti nijansama zelene boje.<sup>6</sup> Eksperimentalno se elektrostatski potencijal određuje difrakcijskim metodama.<sup>8</sup>

Područja pozitivnog elektrostatskog potencijala na halogenom atomu naziva se  $\sigma$ -šupljina.  $\sigma$ -Šupljine (područja plave boje) na atomima broma u molekuli broma prikazane su na slici 1.



Slika 1. Mapa elektrostatskog potencijala molekule broma izračuna metodom  $\omega$ B97X-D/6-311G prikazana na konturnoj razini 0,002 a.u.

Koncept  $\sigma$ -šupljine prvi je predložio Clark. Općenito je  $\sigma$ -šupljina zatvoreno ili poluzatvoreno područje pozitivnog elektrostatskog potencijala.<sup>9</sup> Međutim, halogeni atomi nisu jedini kod kojih se pojavljuje  $\sigma$ -šupljina.  $\sigma$ -Šupljina kao područje pozitivnog elektrostatskog potencijala u produžetku kovalentne veze pojavljuje se između atoma velike elektronegativnosti ili elektron-bogate grupe i nekog atoma IV, V, VI ili VII skupine elemenata.  $\sigma$ -Šupljine po jednog elementa iz IV, V, VI i VII skupine prikazane su na slici 2.



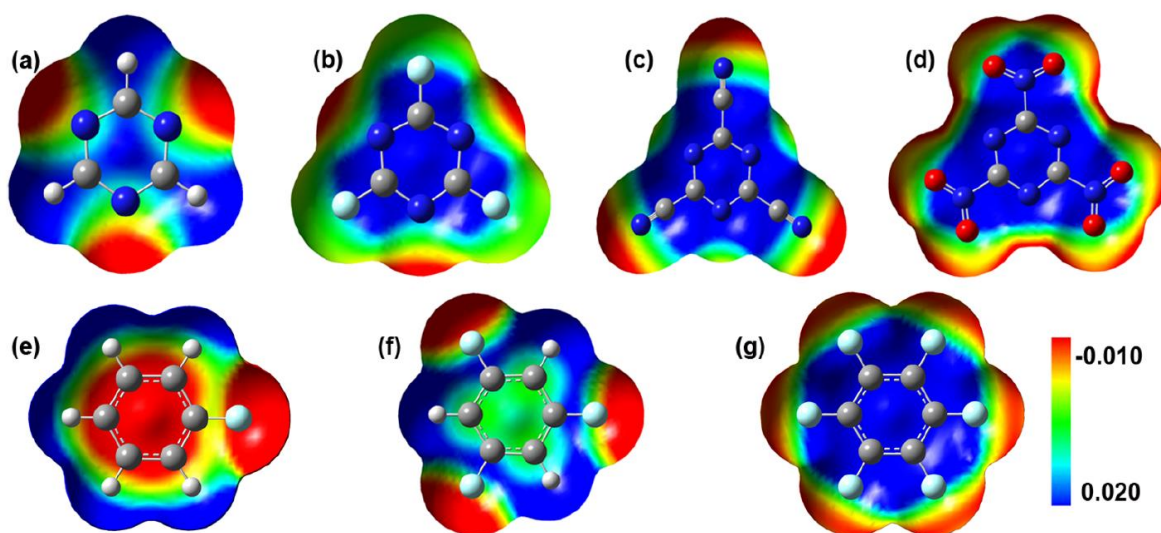
Slika 2. Mape elektrostatskog potencijala molekula ICF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I, SeFCl, PH<sub>2</sub>Cl i GeH<sub>3</sub>Br (po jedan spoj iz IV, V, VI i VII skupine elemenata) izračunate M06-2X/aug-cc-pVTZ(-pp) razinom teorije i prikazane na konturnoj razini 0,001 a.u. Područja tamno plave boje odgovaraju  $\sigma$ -šupljinama. Preuzeto i prilagođeno iz reference 5.

Iako su međumolekulske interakcije atoma IV, V, VI i VII skupine vezanih na elektronegativan atom ili elektron-bogatu skupinu s područjem negativnog elektrostatskog potencijala druge ili



iste molekule bile dugo poznate, tek su od strane Murraya bile prepoznate kao one koje sadrže  $\sigma$ -šupljinu. Broj  $\sigma$ -šupljina u molekuli konzistentan je s brojem specifičnih kovalentnih veza.<sup>10</sup>

Kao što se može intuitivno očekivati, elektronski oblak konjugiranih delokaliziranih  $\pi$ -veza ima negativan elektrostatski potencijal. Vežanje elektron-odvlačećeg supstituenta na benzenski prsten može potpuno promijeniti elektrostatski potencijal iznad ravnine benzenskog prstena (ravnina definirana jezgama ugljikovih atoma) iz negativnog u pozitivni. Elektrostatski potencijal  $\pi$ -šupljine benzenskog prstena raste s porastom Hammettove konstante elektron-odvlačećeg supstituenta.<sup>11</sup> Analogno Clarkovom prijedlogu naziva  $\sigma$ -šupljine, Politzer je predložio da se područja pozitivnog elektrostatskog potencijala u smjeru okomitom na ravninu benzenskog prstena zove  $\pi$ -šupljina.  $\pi$ -Šupljine nekih spojeva mogu se vidjeti na slici 3.



Slika 3. Mape elektrostatskog potencijala molekule a) 1,3,5-triazina b) trifluor-1,3,5-triazina c) cijano-1,3,5-triazina d) nitro-1,3,5-triazina e) fluorbenzena f) 1,3,5-trifluorbenzena g) heksafluorbenzena izračunate M06-2X/aug-cc-pVTZ razinom teorije i prikazane na konturnoj razini 0,001 a. u.  $\pi$ -šupljine odgovaraju područjima tamno plave boje iznad ravnine benzenskog prstena. Preuzeto i prilagođeno iz reference 5.

Prema tome, općenito se šupljine dijele na  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine. Osim što se  $\pi$ -šupljina pojavljuje u konjugiranim sustavima, pojavljuje se i u nekonjugiranim, ali i u anorganskim spojevima bilo s ili bez  $\pi$ -veze. Prije nomenklature temeljene na  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljini za aromatske spojeve s pozitivnim elektrostatskim potencijalom iznad ravnine benzenskog prstena korištena su različita imena kao što su:  $\pi$ -elektron-siromašna šupljina,  $\pi$ -kiselina,  $\pi$ -kiselni prsten,  $\pi$ -elektron-siromašan aren, itd.

Nekovalentna privlačna interakcija između  $\sigma$ -šupljine jedne molekule i područja negativnog elektrostatskog potencijala (npr. nepodijeljeni elektronski par, anion, itd.) iste ili druge molekule naziva se veza  $\sigma$ -šupljine. Molekula sa  $\sigma$ -šupljinom naziva se donor veze  $\sigma$ -šupljine, a molekula koja u stvaranju veze  $\sigma$ -šupljine sudjeluje područjem negativnog elektrostatskog potencijala naziva se akceptor veze  $\sigma$ -šupljine. Analogno, veza  $\pi$ -šupljine veza je ostvarena između molekule sa  $\pi$ -šupljinom (donor veze  $\pi$ -šupljine) jedne molekule i područjem negativnog elektrostatskog potencijala (akceptor veze  $\pi$ -šupljine) druge ili iste molekule. Bilo je rečeno da  $\sigma$ -šupljinu mogu imati atomi iz IV, V, VI i VII skupine elemenata. Tako skupini veze  $\sigma$ -šupljine pripadaju veze  $\sigma$ -šupljina elemenata svih tih skupina. Veze  $\sigma$ -šupljine elemenata IV skupine zovu se tetrelne veze, veze  $\sigma$ -šupljine elemenata V skupine pniktogenske veze, veze elemenata VI skupine halkogenske veze i elemenata VII skupine halogenske veze. Halogenska veza se dijeli na jodovu, bromovu i klorovu vezu. Model  $\sigma$ -šupljine koristi se i za objašnjavanje vodikove veze, čime je i vodikova veza vrsta veze  $\sigma$ -šupljine.<sup>5</sup> Usporedba veze  $\sigma$ -šupljine i veze  $\pi$ -šupljine u narednom tekstu bit će provedena na temelju halogenske veze.

### 2.3. Usmjerenost veze

Pod pojmom usmjerenost veze  $\sigma$ -šupljine podrazumijeva se kut između pravca na kojem leži kovalentna veza sa  $\sigma$ -šupljinom i pravca na kojem leži vektor smjera od  $\sigma$ -šupljine do akceptora veze. Usmjerenost veze  $\pi$ -šupljine podrazumijeva kut između ravnine benzenskog prstena i pravca na kojem leži vektor smjera od centra  $\pi$ -šupljine do akceptora veze. Usmjerenost međumolekulskih interakcija jedno je od najvažnijih svojstava međumolekulskih interakcija. Kod halogenske veze usmjerenost je uglavnom određena anizotropnom raspodjelom naboja atoma halogena –  $\sigma$ -šupljina je okomita na kovalentnu vezu halogenog atoma  $\sigma$ -šupljine pa je za očekivati da će međumolekulska interakcija biti paralelnu ovoj kovalentnoj vezi.<sup>5</sup> Analizom baze kristalografskih podataka CSD (*Cambridge Structural Database*) Murray je pronašao da su za vezu  $\sigma$ -šupljine karakteristični kutovi u rasponu od  $160^\circ$  do  $180^\circ$ .<sup>12</sup> Metodama računalne kemije potvrđen je jednak raspon kutova u plinskoj fazi, dok su kutovi u otopinama uglavnom bili oko  $180^\circ$ .<sup>13, 14</sup>

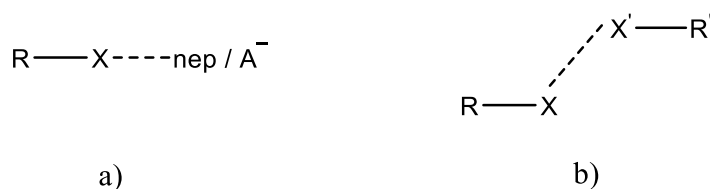
$\pi$ -Šupljina paralelna je s ravninom benzenskog prstena, pa je za očekivati interakciju okomitu na ravninu benzenskog prstena. Bazu podataka CSD analizirao je Mooibroek. Došao je do zaključka da u slučaju interakcije sa  $\pi$ -šupljinom vezni kut poprima vrijednost od  $77^\circ$  do  $108^\circ$ .<sup>15</sup>

Da mogući uzrok odstupanja veznog kuta od  $90^\circ$  u kompleksima anorganskih tvari s  $\pi$ -šupljinom i amonijaka ili cijanovodika kao akceptora veze može biti uvjetovan sekundarnom interakcijom računalnom kemijom pokazao je Politzer.<sup>16</sup>

## 2.4. Akceptori i nomenklatura

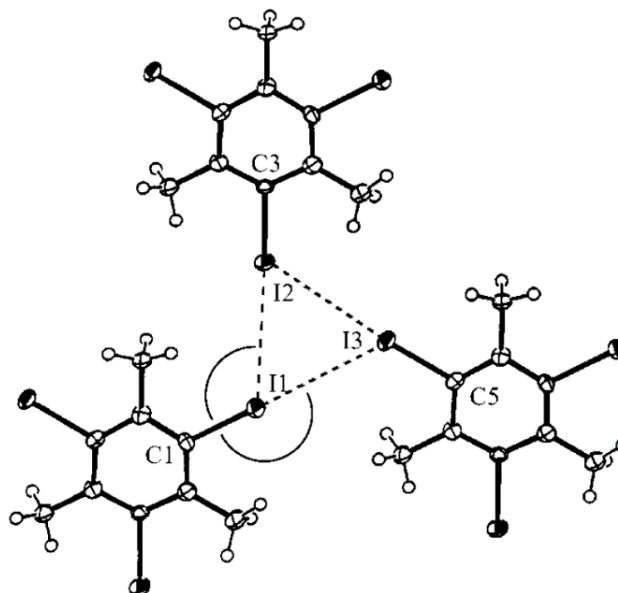
Četiri su podvrste akceptora veze  $\sigma$ -/ $\pi$ -šupljine: akceptori veze n-tipa, akceptori veze anionskog tipa, akceptori veze  $\pi$ -tipa i akceptori veze radikalskog tipa.

U akceptore veze n-tipa ubrajaju se vrste s nepodijeljenim elektronskim parom na nekom od atoma. Primjer su dušikovi atomi amina i atomi kisika karbonilnih skupina.  $\sigma$ -šupljina halogenog atoma okružena je područjem negativnog elektrostatskog potencijala. Logički se nameće pitanje može li se dogoditi da  $\sigma$ -šupljina jednog halogenog atoma bude donor veze te akceptor veze područje negativnog elektrostatskog potencijala oko  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma druge molekule u istoj vezi. Odgovor je potvrđan. Područje negativnog elektrostatskog potencijala oko  $\sigma$ -šupljine može se ponašati kao akceptor veze  $\sigma$ -/ $\pi$ -šupljine i isto se ubraja u akceptore veze n-tipa. Dakle vrste sa  $\sigma$ -šupljinom na halogenom atomu mogu se ponašati i kao donori i kao akceptori veze. Međumolekulske interakcije između  $\sigma$ -šupljine i akceptora veze s nepodijeljenim elektronskim parom na određenom atomu zovu se halogen-halogen interakcija tip I. Tipom II halogen-halogen međumolekulskih interakcija nazivaju se interakcije između  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma jedne molekule i područja negativnog elektrostatskog potencijala oko  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma druge molekule. Tip I i II halogen-halogen interakcija prikazani su shemom 1.



Shema 1. a) Tip I halogen-halogen interakcije. Interakcija je ostvarena između  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma (X) i nepodijeljenog elektronskog para (nep) nekog atoma ili aniona ( $A^-$ ). b) Tip II halogen-halogen interakcije. Interakcija je ostvarena između  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma X' i regije negativnog elektrostatskog potencijala oko  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma X.

Tip II halogen-halogen interakcija uopće nije atipičan.<sup>5,17</sup> Postoji i tip interakcija pod nazivom tip III halogen-halogen interakcija. Prikazan je na slici 4.

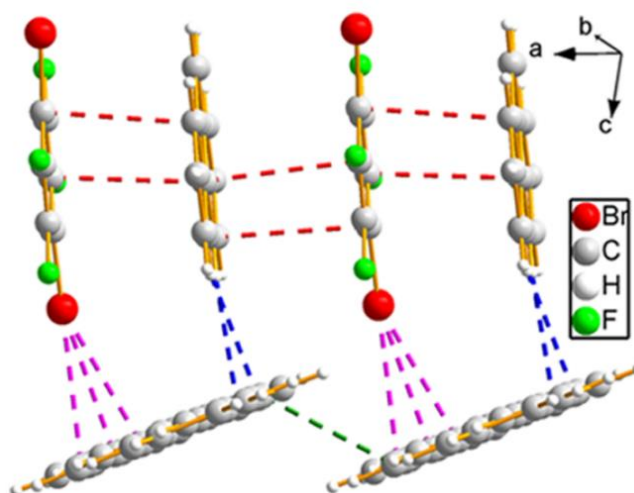


Slika 4. Kristalna struktura trijodomezitilena. Tri jodova atoma međusobno su ciklički povezana halogenskim vezama jer se svaki jodov atom istovremeno ponaša i kao donor i kao akceptor halogenske veze što se naziva tipom III halogen-halogen interakcije. Preuzeto i prilagođeno iz reference 18.

Čine ga atomi halogena triju molekula međusobno ciklički povezanih preko  $\sigma$ -šupljina i područja negativnog elektrostatskog potencijala oko  $\sigma$ -šupljine.<sup>18</sup> Međumolekulska veza akceptora  $n$ -tipa s nepodijeljenim elektronskim parom i  $\pi$ -šupljine kao donora zove se interakcija  $\pi$ -šupljina-nepodijeljeni elektronski par.

Važni akceptori veze anionskog tipa su halogenidi i pseudohalogenidi. Kompleksniji anioni kakvi su nitrat, sulfat, klorat, fosfat, karboksilat i sulfonat također se ponašaju kao akceptori veze anionskog tipa. Međumolekulska veza aniona kao akceptora i  $\pi$ -šupljine kao donora veze zove se interakcija  $\pi$ -šupljina-anion.<sup>5, 19</sup>

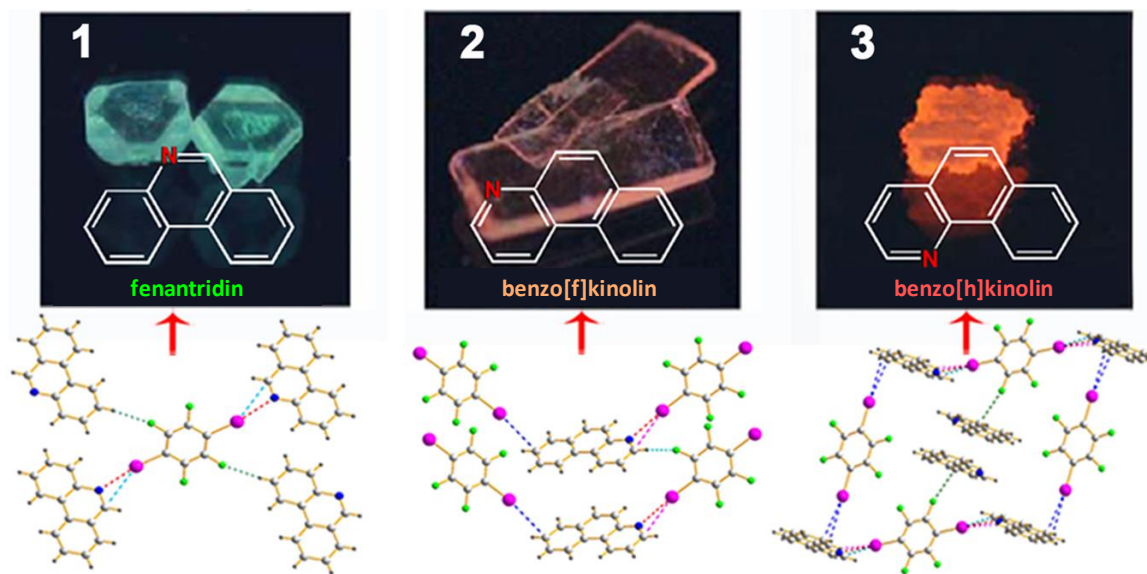
Akceptori veze  $\pi$ -tipa posjeduju  $\pi$ -vezu ili konjugirane delokalizirane  $\pi$ -veze (npr. eten, etin, ciklopropen, karbonilni spojevi i aromatski spojevi – benzen, piridin, furan, tiofen). Međumolekulska interakcija akceptora veze  $\pi$ -tipa sa  $\sigma$ -šupljinom naziva se  $\pi$ -tip veze  $\sigma$ -šupljine, dok se s  $\pi$ -šupljinom naziva  $\pi$ -tip veze  $\pi$ -šupljine ili veza  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -sustava.<sup>5</sup> Na slici 5 prikazana je kristalna struktura u kojoj istovremeno postoji veza  $\sigma$ -šupljine i  $\pi$ -elektrona i veza  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -elektrona.<sup>20</sup>



Slika 5. Kristalna struktura kokristala 1,4-dibromtetrafluorbenzena i fenantrena. Ružičaste isprekidane linije prikazuju vezu  $\sigma$ -šupljine i  $\pi$ -elektrona dok crvene isprekidane linije prikazuju vezu  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -elektrona. Preuzeto i prilagođeno iz referenca 20.

Prethodno navedenim uobičajenim akceptorima veze  $\pi$ -tipa, pojavljuju se i planarni i linearni anioni s delokaliziranim  $\pi$ -vezama –  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_3^-$ .<sup>21</sup>

Veze  $\sigma$ -šupljine i  $\pi$ -šupljine  $\pi$ -tipa važne su zbog dobre luminiscencije i vodljivosti. Kompleksi 1,4-DITFB s fenantridinom, benzo[f]kinolinom, i benzo[h]kinolinom fosforesciraju zeleno, žuto-narančasto i narančasto, a uglavnom sadrže C–I---N ili C–I--- $\pi$  halogenske veze. Kristalne strukture i fosforescencija kristala prikazani su na slici 6. Različita jačina halogenskih veza kao i različita pozicija halogenske veze u kompleksu uzrokuju različito sprezanje spinske i kutne količine gibanja elektrona, a ono pak uzrokuje fosforescenciju različite svjetlosti.<sup>21</sup>



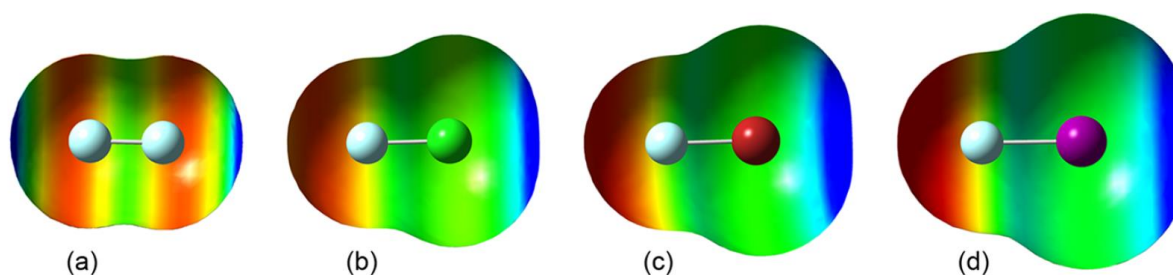
Slika 6. Kristalna struktura kokristala 1,4-dijod-3,4,5,6-tetrafluorbenzena s (1) fenantridinom, (2) benzo[f]kinolinom i (3) benzo[h]kinolinom. Uz strukturu svakog kokristala nalazi se i slika kokristala koji fosforescira. Preuzeto i prilagođeno iz reference 5.

Nitroksidni radikal ( $N-O\bullet$ ) ponaša se kao akceptor veze  $\sigma$ -šupljine. Kompleksi ostvareni preko akceptora veze nitroksidnog radikala pokazuju paramagnetična svojstva zbog čega ovaj radikalski akceptor izaziva veliku pažnju u području izrade molekularnih materijala magnetičnih svojstava. Prvi primjer međumolekulske interakcije  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma i nitroksidnog radikala potječe od Morishima. Morishima nije samo otkrio paramagnetične kompleksne nitroksidnog radikala i  $\sigma$ -šupljine halogenih atoma metodom  $^{13}C$  NMR, nego je i koristio analize temeljen na molekulskim orbitalama. Na temelju njih nastajanje dobivenih kompleksa objasnio je prijenosom naboja i delokalizacije spina. Radikali se ponašaju kao akceptori i kod  $\pi$ -šupljine. Veza  $\pi$ -šupljine stvaraju nitroksidni, superoksidni i hidroksilni radikal. Veza  $\pi$ -šupljine kao donora i radikala kao akceptora pojavljuje se u biološkim sustavima.<sup>23, 24</sup>

## 2.5. Jačina halogenske veze

Elektronska struktura pa posljedično i elektrostatski potencijal određena je svim atomima neke molekule. Većinski utjecaj strukturnih faktora na elektrostatski potencijal  $\sigma$ -šupljine posljedica je nekoliko glavnih faktora. Elektrostatski potencijal  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma raste povećanje polarizabilnosti atoma. Polarizabilnost atoma povećava se povećanjem radijusa.

Zbog toga će jačina halogenske veze s promjenom halogenog atoma u istovrsnom molekulskom sustavu padati u nizu  $I > Cl > Br > F$ .<sup>25</sup> Na slici 7 mogu se usporediti veličine  $\sigma$ -šupljina pojedinih halogenih atoma vezanih na fluor.



Slika 7. Mape elektrostatskog potencijala molekule a)  $F_2$  b)  $HF$  c)  $FBr$  i d)  $FI$  izračunati M06-2x/aug-cc-pVTZ(-pp) razinom teorije i prikazane na konturnoj razini 0,001 a.u. Preuzeto iz reference 5.

Fluor jako teško tvori halogensku vezu jer mu je kao najelektronegativnijem atomu elektrostatski potencijal u većini slučajeva negativan. Postoje računalni ali i eksperimentalni primjeri u kojima je fluor donor halogenske veze. Radi se o slabim halogenskim vezama.  $CH_3I$  i  $CH_3Br$  imaju „slabu“, a  $CH_3F$  nema  $\sigma$ -šupljinu. Vezanjem tri fluora na ugljikov atom dobiva se skupina koja ima negativan elektrostatski potencijal na fluorovim atomima, ali i pozitivni u središtu plohe okružene fluorovim atomima.  $\sigma$ -šupljina između fluorovih atoma na površini  $CF_3$  skupine može stvarati vezu  $\sigma$ -šupljine sa slobodnim elektronskim parom, anionom ili neutralnom molekulom s područjem negativnog elektrostatskog potencijala.<sup>26</sup>

Sljedeći čimbenik je induktivni efekt atoma ili skupine izravno ili neizravno vezane na halogeni atom. Povećanjem elektron-odvlačećeg svojstva atoma ili skupine povećava se elektrostatski potencijal  $\sigma$ -šupljine. Kod nastajanja kompleksa s acetonom energija interakcije 100 % je veća s  $C_6F_6Cl$  u odnosu na  $C_6H_5Cl$ .<sup>27</sup>

Za promjenu negativnog elektrostatskog potencijala elektronskog oblaka iznad ravnine benzenskog prstena u pozitivni na benzen je neophodno uvesti jake elektron-odvlačeće skupine. Neke jake elektron-odvlačeće skupine su:  $-F$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ .<sup>21</sup>

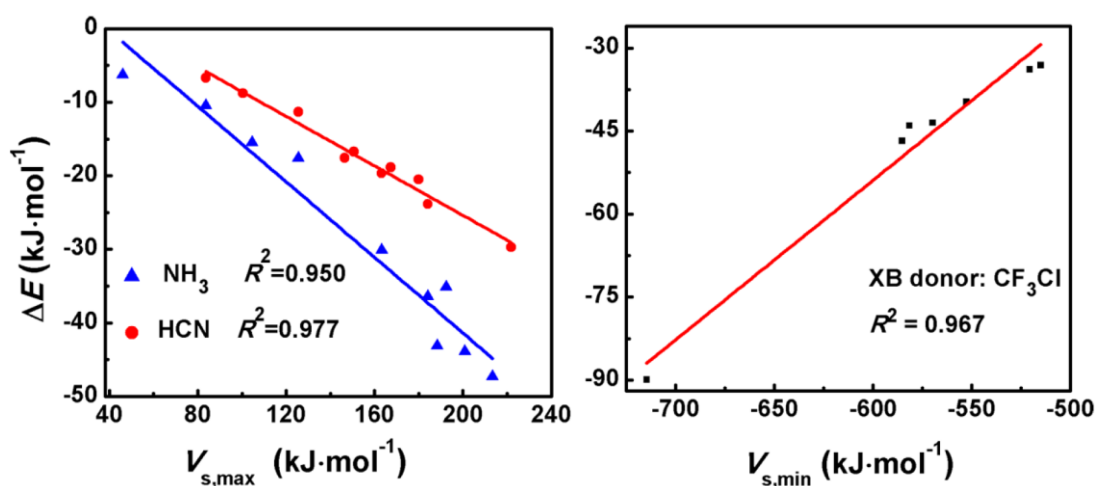
Za halogene atome vezane na ugljikov atom elektrostatski potencijal  $\sigma$ -šupljine razlikovat će ovisno o hibridizaciji ugljikovog atoma s vezanim halogenom i to na način da će elektrostatski potencijal padati u smjeru  $sp > sp^2 > sp^3$ .<sup>28</sup>

Halogenske veze formirane od strane akceptora n-tipa jače su od onih formiranih s akceptorima  $\pi$ -tipa. Akceptori anioni su bolji akceptori veze od neutralnih vrsta. Moć

polarizacije od strane aniona raste smanjivanjem radijusa aniona, pa manji anioni tvore jače veze  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljina.<sup>5</sup>

## 2.6. Predviđanje jačine donora/akceptora

Ukoliko je međumolekulska interakcija ostvarena privlačenjem područja pozitivnog elektrostatskog potencijal ( $\sigma$ -šupljina ili  $\pi$ -šupljina) i područja negativnog elektrostatskog potencijala druge molekule jačina međumolekulske interakcije može se predvidjeti iz vrijednosti maksimalnog potencijala šupljine i minimalnog (najnegativnijeg potencijala) akceptorskog područja u molekuli akceptora. Veći maksimalni potencijal šupljine vodit će prema jačoj interakciji. Sukladno tome, manji (negativniji) potencijal akceptorskog područja isto će voditi ka jačoj interakciji. Računalno se energija nekovalentne interakcije može dobiti oduzimanjem energija reaktanata od energije nekovalentnog kompleksa i korigiranjem za energiju nulte točke te za pogrešku superpozicije osnovnog skupa. Ovisnost energije nekovalentnih interakcija molekule sa  $\sigma$ -šupljinom na atomima od IV do VII i amonijakom u jednom slučaju i cijanovodikom u drugom slučaju kao akceptorom veze  $\sigma$ -šupljine o maksimalnom elektrostatskom potencijalu  $\sigma$ -šupljine pokazuje vrlo dobru linearnu korelaciju.<sup>1</sup> Grafički prikaz ovisnosti nalazi se na slici 8.



Slika 8. Lijevo: Ovisnost energije interakcije nekovalentnog kompleksa  $\sigma$ -šupljine na različitim atomima IV, V, VI i VII skupine elemenata s amonijakom (plavi pravac) i cijanovodikom (crveni pravac) o maksimalnom potencijalu  $\sigma$ -šupljine. Desno: Ovisnost energije interakcije  $\sigma$ -šupljine CF<sub>3</sub>Cl s različitim donorima  $\sigma$ -veze o minimalnom potencijalu donorskog područja molekule donora.

Preuzeto i prilagođeno iz reference 5.



Vrlo dobra linearna ovisnost dobivena je i između energije interakcije  $\text{CF}_3\text{Cl}$  s različitim akceptorima  $\sigma$ -šupljine i minimalnog potencijala akceptorskog područja molekule akceptora.<sup>29</sup> Nadalje, kod energije interakcije veze  $\pi$ -šupljine ovisnosti o maksimalnoj i minimalnoj vrijednost elektrostatskog potencijala također pokazuju dobru linearnu ovisnost.<sup>1,16</sup>

Istovremena ovisnost energije interakcije donora i akceptora o maksimalnom i minimalnom elektrostatskom potencijalu može se izraziti na dva načina. U prvom načinu energija interakcije je funkcija dviju varijabli, maksimalnog i minimalnog elektrostatskog potencijala, pri čemu je pravilo te funkcije jednako zbroju elektrostatskih potencijala pomnoženih zasebnim konstantama ( $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ) i konstante ( $\gamma$ ), pa slijedi:

$$E = \alpha_1 V_{S,\max} + \beta_1 V_{S,\min} + \gamma \quad (2)$$

Množenjem maksimalnog i minimalnog elektrostatskog potencijala i uzimanjem umnoška kao jedne varijable, ovisnost energije o umnošku potencijala se svodi na funkciju jedne varijable i to „linearnu“ funkciju (točnije rečeno Afinu) prema:

$$E = \alpha_2 [V_{S,\max} \times V_{S,\min}] + \beta_2 \quad (3)$$

Funkcije (2) i (3) podjednako dobro opisuju podatke. Većina autora preferira funkciju (3) jer je njezin oblik, oblik Coulombovog zakona elektrostatske sile među nabojima.<sup>1</sup>

## 2.7. Prava priroda veze

Opis stvaranja veza  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine samo preko elektrostatskog privlačenja šupljine s akceptorskim područjem najjednostavniji je opis fizikalne realnosti. Međusobnim približavanjem dviju molekula jedna drugu međusobno polariziraju. Ili, stvaranje kompleksa može teći uz prijenos elektronske gustoće s akceptora veze  $\sigma$ -/ $\pi$ -šupljine na donor veze. Prijenos naboja daje vezi određeni udio kovalentnog karaktera. Utjecaj polarizacije može prerasti utjecaj elektrostatskog privlačenja. Do udjela svakog pojedinog efekta (elektrostatski doprinos, prijenos naboja, disperzija) u ostvarivanju međumolekulske interakcije pokušava se doći dekompozicijom energije interakcije.<sup>5</sup> Politzer je pokazao primarno elektrostatsku i disperznu

prirodu kompleksa benzena supstituiranog bromom i klorom s acetonom. Ostali faktori imaju puno manji udio u ovim kompleksima. Doprinosi elektrostatskih i disperznih sila bitno ovise o maksimalnom potencijalu  $\sigma$ -šupljine halogenog atoma vezanog na benzenski prsten. Povećanjem maksimalnog elektrostatskog potencijala  $\sigma$ -šupljine elektrostatske interakcije postaju glavne sile. Obrnut je trend kod disperznih interakcija.<sup>30</sup> Drugi autor, Hobza, bilježi dominantnost energije disperzije u mnogim kompleksima. Disperzija je glavni doprinos u kompleksima molekula halogena s benzenom. U kompleksima formaldehida s halogeniranim molekulama podjednaki su doprinosi elektrostatskih i disperznih interakcija.<sup>31</sup>

Analizom stotina kompleksa aromatskih i alifatskih spojeva ostvarenih halogenskom vezom Hobza je došao do relativnog odnosa pojedinih doprinosa energiji interakcije ovisno o energiji interakcije. Došao je do zaključka da za apsolutnu vrijednost energije interakcije veću od 29,3 kJ mol<sup>-1</sup> relativni udio pojedinih doprinosa pada u nizu elektrostatika > indukcija > disperzija. S druge strane, za apsolutnu vrijednost energije manje od 29,3 kJ mol<sup>-1</sup> relativni odnos pojedinih doprinosa se povećava u nizu disperzija > elektrostatika > indukcija. Drugim riječima, elektrostatika je dominantna u jakim interakcijama.<sup>32</sup>

Mnogi znanstvenici prihvaćaju dekompoziciju energije i teoriju prijenosa naboja, ali još uvijek je kontroverzno u kojim slučajevima dekompozicija može opisati „pravu“ prirodu veze. Postoji nekoliko problema s dekompozicijom energije. Dok su neki od doprinosa dobiveni dekompozicijom realni pod čime se misli fizikalno mjerljivi, drugi nisu. Oni su konstrukti izvedeni iz matematičkih modela. Prijenos naboja je samo jednostavna matematička formulacija fizikalnog fenomena zvanog polarizacija. Sljedeći je problem međusobna nezavisnost mnogih komponenti. Dekompozicija može povećati udio jedne komponente na račun druge. Veliki problem je i što različite metode dekompozicije daju različite rezultate. Samo eksperimenti daju točan uvid u prirodu veze. Usprkos manama, dekompozicija energije može pružiti korisne informacije u otkrivanju prirode nekovalentnih interakcija, ali samo do određene mjere.<sup>5</sup>

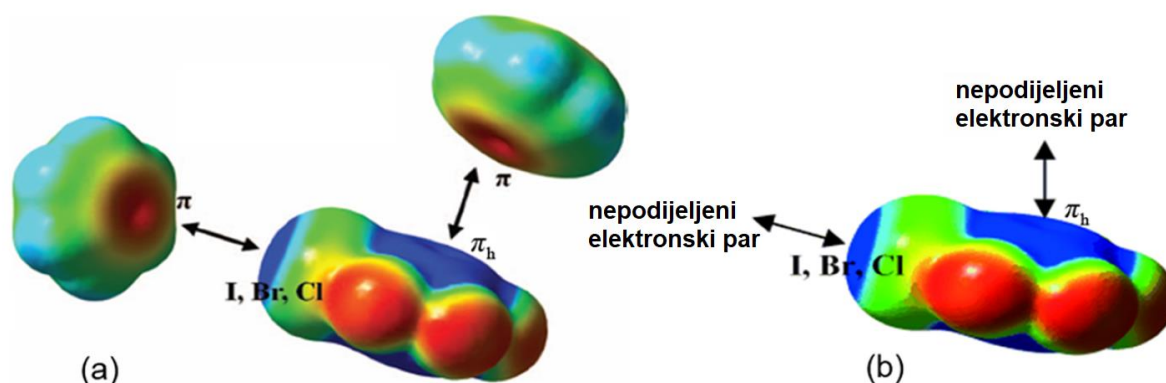
Rosokha sa suradnicima je na kompleksima bromiranih ugljikovodika s neutralnim i ionskim akceptorima veza dobio dobru linearnu korelaciju energije vrpce halogenske veze i energije najniže nepopunjene molekulske orbitale (LUMO) što se poklapa s Mullikenovom teorijom prijenosa naboja. Na istim spojevima nije primijećena dobra linearna korelacija energije halogenske veze s elektrostatskom energijom, već je dobivena linearna ovisnost

energije halogenske veze o kombinaciji energije prijenosa naboja i elektrostatske energije iz čega proizlazi zaključak o značajnom udjelu prijenosa naboja u ovim kompleksima.<sup>33</sup> Fourmigue je hlađenjem dobivao povećanje doprinosa prijenosa naboja sve do nastajanja ionske soli.<sup>34</sup> Beer je u kompleksima jodtriazola s halogenim ionima pomoću spektroskopije rendgenske apsorpcije blizu apsorpcijskog praga K ljuske [*K-edge X-ray*] pronašao značajan udio prijenosa naboja pri čemu je udio kovalentnog karaktera u dobivenim halogenskim vezama usporediv s onim koji se opaža kod kompleksa prijelaznih metala.<sup>35</sup>

Kako kovalentni udio može biti većinski, u nekim slučajevima nema striktno granice između nekovalentnih i kovalentnih interakcija. Jake nekovalentne interakcije mogu imati značajan udio kovalentnog karaktera. Postojanje vodikovih veza s pretežno kovalentnim karakterom već je dugo poznato.<sup>5</sup>

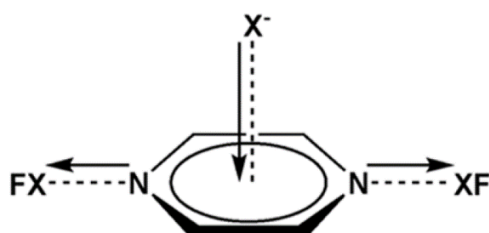
## 2.8. Istovremena prisutnost s drugim interakcijama

Najčešće međumolekulske interakcije su: vodikova veza, halogenska veza, interakcije  $\pi$ -šupljina-anion,  $\pi$ -šupljina-nepodijeljeni elektronski par, veza  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -sustava i interakcija kation- $\pi$ -sustav. Čim molekule postanu malo složenije više različitih međumolekulskih interakcija se može pojavljivati istovremeno. Pojavljuje li se više donora različitih tipova veza na jedan akceptor, dolazi do međusobnog „natjecanja“ donora za isti akceptor. Vrijedi i obrnuto. Međusobno natjecanje različitih donora/akceptora za isti akceptor/donor naziva se kompeticija. S druge strane stvaranje jedne veze može uzrokovati slabljenje ili jačanje druge veze koja također nastaje. Utjecaj stvaranja jedne veze na jačinu druge zove se kooperativni efekt. Računalna kemija i eksperimenti potvrdili su kooperativni efekt između interakcija  $\pi$ -šupljina-anion i vodikove veze, interakcije  $\pi$ -šupljina-anion i veze  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -sustava, halogenske i vodikove veze, vodikove i litijeve veze, itd.<sup>36</sup> Kompeticija  $\pi$ -sustava i slobodnog elektronskog para prikazana je na a) dijelu slike 9.



Slika 9. Kompeticija a) između  $\pi$ - i  $\sigma$ -šupljine kloriranog, bromiranog i jodiranog pentafluorbenzena za  $\pi$ -sustav benzena b) između  $\pi$ - i  $\sigma$ -šupljine kloriranog, bromiranog i jodiranog pentafluorbenzena za nepodijeljeni elektronski par. Preuzeto i prilagođeno iz 37 i 38.

Slika 9.b prikazuje kompeticiju  $\pi$ -sustava i nepodijeljenog elektronskog para za  $\pi$ -šupljinu. U dvokomponentnim smjesama benzena s  $C_6F_5Cl$ ,  $C_6F_5Br$  i  $C_6F_5I$  u slučaju smjesa s kloriranim i bromiranim benzenom prisutna je samo veza  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -sustava. U slučaju s jodiranim benzenom prisutna je samo veza  $\sigma$ -šupljine joda i  $\pi$ -sustava (benzena). Jačinu veze  $\pi$ -šupljine i  $\pi$ -sustava nadvladava tek jačina veze  $\sigma$ -šupljine joda i  $\pi$ -sustava.<sup>37, 38</sup> Eksperimenti s dvokomponentnim smjesama  $C_6F_5X$  s različitim deuteriranim spojevima koji sadrže nepodijeljeni elektronski par ( $CD_3CN$ ,  $CD_3COCD_3$ ,  $CD_3OD$ ,  $DMSO[D_6]$ ) pokazali su da samo  $\sigma$ -šupljina jodiranog benzena (i u nekoliko slučajeva bromiranog benzena) uspješno u kompeticiji za slobodni elektronski par nadvladava  $\pi$ -šupljinu.<sup>37, 38</sup> Na slici 9 vidljivo je da se pirazin istovremeno ponaša kao donator  $\pi$ -šupljine u jednoj halogenskoj vezi i kao akceptor, putem nepodijeljenog elektronskog para, u drugoj halogenskoj vezi.



Slika 9. Shematski prikaz istovremenog prijenosa naboja na molekulu donora veze  $\pi$ -šupljine i prijenosa naboja sa iste molekule jer se molekula istovremeno ponaša kao akceptor veze  $\sigma$ -šupljine.

Preuzeto iz reference 39.

Lu je pronašao da dolazi do prijenosa naboja između donora i akceptora u obje halogenske veze. U halogenskoj vezi sa pirazinom kao donorom  $\pi$ -šupljine dolazi do prijenosa naboja s halogenidnog aniona u  $\pi$ -šupljinu. Nasuprot tome u halogenskoj vezi u kojoj se pirazin ponaša kao donor halogenske veze dolazi do prijenosa naboja s pirazina na fluorirani halogen. Prijenos elektronske gustoće sa halogenidnog ion na pirazin i s pirazina na fluorirani halogen povećava jačinu interakcija koju pirazin ostvaruje sa susjednima što se naziva kooperativni efekt.<sup>39</sup> 1,4-DITFB je donor  $\pi$ -šupljine i donor halogene veze i prima naboj od oba akceptora čime pojedine interakcije slabe jedna drugu.<sup>40</sup>

### § 3. ZAKLJUČAK

Ovaj rad sadrži opis i razlog nastajanja, prirodu, nomenklaturu, usmjerenost, predviđanje relativne jačine akceptora i donora, kooperativnost i komepeticiju veze  $\sigma$ - i  $\pi$ -šupljine što su osnovne karakteristike ovih veza. Zajedničke karakteristike veze  $\sigma$  - i  $\pi$ -šupljine su postojanje područja pozitivnog elektrostatskog potencijala koja sudjeluju u stvaranju veze, visoka usmjerenost i elektrostatska interakcija donora i akceptora veze sa mogućom indukcijom i disperzijom. Jačina pojedinih donora ili akceptora može se međusobno uspoređivati pomoću maksimalnog/minimalnog elektrostatskog potencijala šupljine/donorskog područja molekule donora. Može se dogoditi da elektrostatska interakcija nije glavni čimbenik stvaranja ovih međumolekulskih interakcija pa se u tim slučajevima relativna jačina donora/akceptora ne može uspoređivati preko elektrostatskog potencija. Veza  $\sigma$ -šupljine pokazala se jako korisna u sintezi lijekova, optičkim materijalima i materijalima magnetskih svojstava.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 11178–11189.
2. J. S. Murray, P. Politzer, *J Mol Model* **13** (2007) 291–296.
3. J. J. Colin, *Ann. Chim.* **91** (1814) 252–257.
4. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006, str. 368–379.
5. H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, *Chem. Rev.* **116** (2016) 5072–5104.
6. P. Politzer, D. G. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum Press, New York, 1981, str. 7–29, 243–257.
7. R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J Am Chem Soc* **109** (1987) 7968–7979.
8. R. F. Stewart, *Chem Phys Lett* **65** (1979) 335–342.
9. T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, J. S. Politzer, *J. Mol. Model.* **13** (2007) 291–269.
10. J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **15** (2009) 723–729.
11. S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10854–10855.
12. P. Murray-Rust, W. D. S. Motherwell, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4374–4376.
13. Y. X. Lu, J. W. Zou, Y. H. Wang, Y. J. Jiang, S. Q. Yu, *J. Phys Chem.* **111** (2007) 10781–10788.
14. Y. X. Lu, H. Y. Li, X. Zhu, W. L. Zhu, H. L. Liu, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 4467–4475.
15. T. J. Mooibroek, P. Gamez, J. Reedijk, *CrystEngComm* **10** (2008) 1501–1515.
16. J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, K. E. Riley, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 541–548.
17. G. M. Espallargas, F. Zordan, L. A. Marin, H. Adams, K. Shankland, *Chem – Eur. J.* **15** (2009) 7554–7568.
18. E. Bosch, *Cryst. Growth. Des* **2** (2002) 299–302.
19. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Oilati, G. Resanti, M. Sansotera, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3772–3783.
20. X. Pang, H. wang, X. R. Zhao, W. J. Jin *CrystEngComm* **15** (2013) 27722–2730.
21. M. Mascal, A. Armstrong, M. D. Bartberger, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 6274–6276.
22. H. Wang, R. X. Hu, X. Pang, H. Y. Gao, W. J. Jin, *CrystEngComm* **16** (2014) 7942–7948.
23. I. Morishima, T. Inubushi, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4812–4818.

24. I. Morishima, T. Inubushi, K. Endo, T. Yonezawa, K. Goto, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3808–3814.
25. G. Valerio, G. Raos, S. V. Meille, P. Metrangolo, G. Resanti, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 1617–1620.
26. P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resanti, G. Terraneo, *CrystEngComm* **13** (2011) 6593–6596.
27. K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Řezáč, R. J. Solá, M. C. Concha, F. M. Ramos, P. K. Politzer, *J. Mol. Model* **17** (2011) 3309–3318.
28. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resanti, G. Terraneo, *Angew. Chem.* **47** (2008) 6114–6127.
29. P. Deepa, R. Sedlak, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 6679–6686.
30. K. E. Riley, J. S. Murray, P. Politzer, M. C. Concha, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **5** (2019) 155–163.
31. K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.* **4** (2008) 232–242.
32. M. H. Kolar, P. Deepa, H. Ajani, A. Pecina, P. Hobza, *Top. Curr. Chem.* **359** (2014) 1–26.
33. S. V. Rosokha, C. L. Stern, J. T. Ritzert, *Chem. – Eur. J.* **19** (2013) 8774–8788.
34. J. Lieffrig, O. Jeannin, A. Frąckowiak, I. Olejniczak, R. Świetlik, S. Dahaoui, E. Aubert, E. Espinosa, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *Chem. – Eur. J.* **19** (2013) 14804–14813.
35. S. W. Robinson, C. L. Mustoe, N. G. White, A. Brown, A. L. Thompson, P. Kennepohl, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 499–507.
36. J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1303–1324.
37. Y. Zhang, B. M. Ji, A. M. Tian, W. Z. Wang, *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 141101-1–141101-4.
38. N. Ma, Y. Zhang, B. M. Ji, A. M. Tian, W. Z. Wang, *ChemPhysChem* **13** (2012) 1411–1414.
39. Y. X. Lu, Y. T. Liu, H. Y. Li, X. Zhu, H. L. Liu, W. L. Zhu, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 2591–2597.
40. C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **12** (2011) 2742–2750.