Polarizabilnost atoma i njezin utjecaj u izgradnji nekovalentnih interakcija

Posavec, Amanda

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:321165

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Amanda Posavec

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POLARIZABILNOST ATOMA I NJEZINA ULOGA U IZGRADNJI NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 7. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 25. rujna 2017.

Mentor rada: doc. dr. sc. Marijana Đaković Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VI
§ 1. UVOD 1
1.1. Polarizabilnost 1
§ 2. POLARIZABILNOST ATOMA U IZGRADNJI NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA 4
2.1. Nekovalentne interakcije 4
2.1.1. Ionske interakcije 5
2.1.2. Van der Waalsove interakcije 5
2.1.3. Aromatske interakcije 7
2.1.4. Vodikove veze 10
2.2. Halogenska veza 14
2.2.1. Halogenska veza u supramolekulskoj kemiji 16
2.3. Interakcije budućnosti 18
§ 3. LITERATURNI IZVORI XXI

§ Sažetak

Međumolekulske interakcije, odnosno nekovalentne interakcije su slabe interakcije ali su u kristalnim strukturama izrazito brojne te je njihovo dublje razumijevanje od velike važnosti za razumijevanje kristalnog pakiranja i povezivanje molekula u čvrstom stanju. Na stvaranje nekovalentnih interakcija utječu mnogi faktori, no u ovom će radu fokus biti na polarizabilnosti i njenoj ulozi u nastanku međumolekulskih interakcija.

U prvom dijelu ovog rada opisan je pojam polarizabilnosti, te su općenito opisane međumolekulske interakcije poput ion–dipol interakcija, dipol–dipol interakcija, aromatskih interakcija, van der Waalsovih interakcija, vodikove veze i halogenske veze s odgovarajućim primjerima.

U drugom dijelu rada pobliže je objašnjena halogenska veza, njezina uloga u supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu. Također, navedene su interakcije čija su istraživanja tek u tijeku kao što su halkogenska, piktogenska i tetralna veza u kojima atomi pojedinih skupina stvaraju nekovalentne interakcije ponašajući se kao nukleofili.

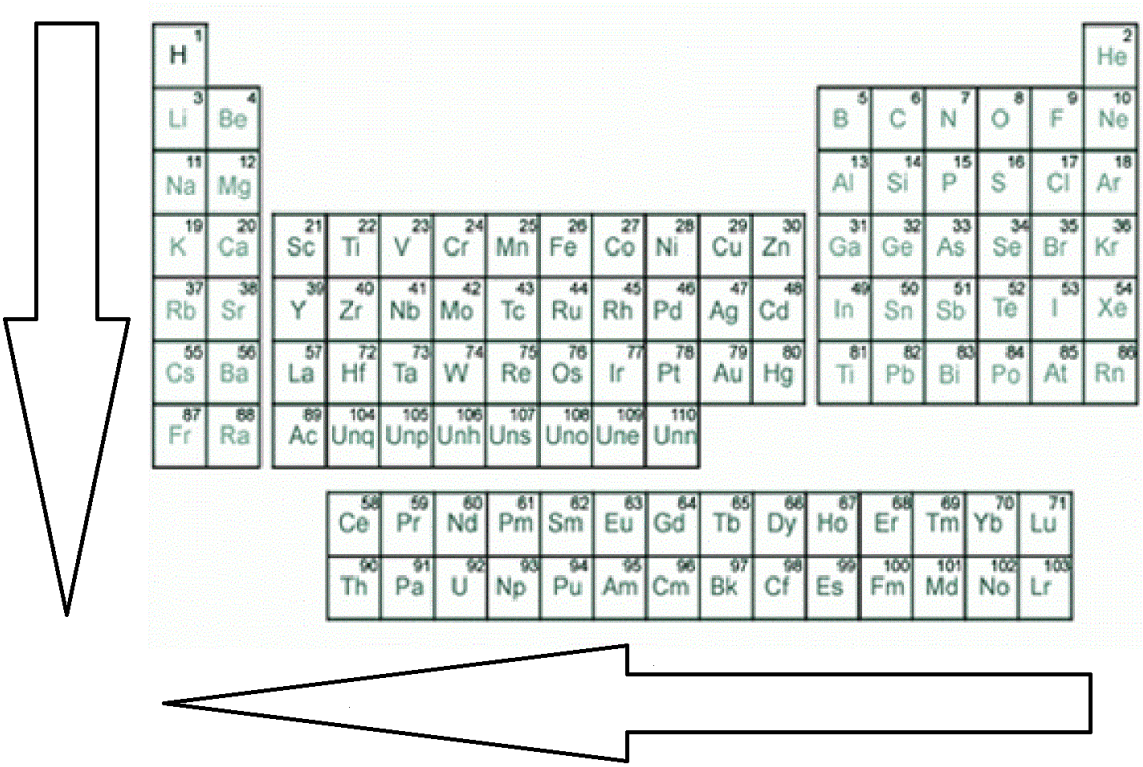
§ 1. UVOD

Začetnik ideje kemijske veze je G. N. Lewis koji je 1916. godine u svom radu predstavio teoriju stvaranja veze povezivanjem atoma preko zajedničkog elektronskog para. Danas, nakon više od sto godina od postavka Lewisove teorije veze, fokus istraživanja je na nekovalentnim interakcijama. Nekovalentne interakcije su slabije od kovalentnih ali je njihova uloga u izgradnji molekula i molekulskih struktura od neprocjenjive važnosti. Nekovalentne interakcije su bitne za razumijevanje struktura biomolekula kao što su proteini i DNA, za razumijevanje procesa katalize, njima se objašnjava solvatacija, koriste se za izgradnju molekulskih kristala, novih materijala i drugdje. Nekovalentne interakcije posebno značajnu ulogu imaju u supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu koje se bavi dizajnom i pripravom kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstava.

1.1. Polarizabilnost

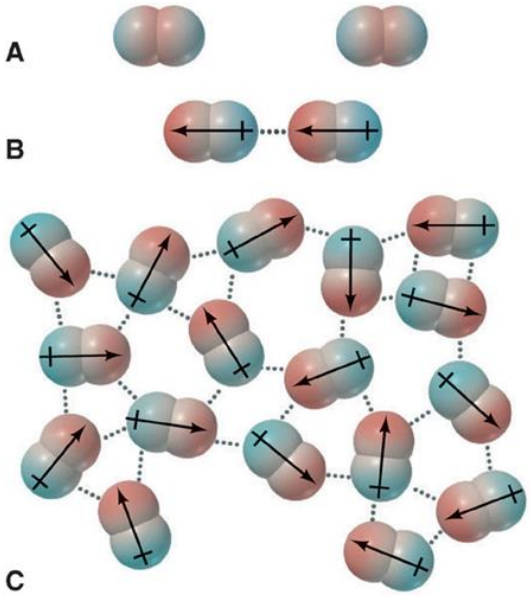
Polarizabilnost se može definirati kao lakoća kojom se može deformirati elektronski oblak čestice pod utjecajem vanjskog električnog polja. Ako se elektronski oblak lako deformira pod utjecajem vanjskog električnog polja, onda se za tu molekulu kaže da ima veliku polarizabilnost. Vanjsko električno polje molekulu polarizira jer razdvaja težište pozitivnog (jezgre) od težišta negativnog (elektroni) naboja. Razdvajanje težišta pozitivnog i negativnog naboja je to veće što je polje jače. Kod nepolarnih molekula deformacija elektronskog oblaka rezultira nastankom privremenog, induciranog dipolnog momenta. Prema tome slijedi da je $M = \alpha \cdot E$, gdje je M inducirani električni dipol, E vanjsko električno polje i α faktor proporcionalnosti, odnosno polarizabilnost. Kod polarnih molekula dolazi do povećanja već postojećeg dipolnog momenta.

U periodnom sustavu polarizabilnost atoma raste prema dolje u skupini jer raste radijus atoma, a s porastom radijusa atoma raste i veličina elektronskog oblaka. Što je elektronski oblak veći, lakše ga je polarizirati. Kroz periodni sustav, s lijeva na desno se smanjuje polarizabilnost zbog porasta efektivnog naboja jezgre koji jače drži elektrone na okupu, te se tako teže polarizira elektronski oblak atoma.



Slika 1. Prikaz trenda polarizabilnosti prema položaju atoma u periodnom sustavu. Polarizabilnost raste prema dolje u skupini, a pada s lijeva na desno u periodi.

Polarizabilnost raste s porastom veličine atoma te stoga veliki ioni, atomi ili molekule dovode do relativno velikih induciranih dipola i pri tome do značajnih disperzijskih sila. Disperzijske sile nastaju zbog fluktuacije elektronske gustoće, što uzrokuje nastanak privremenog dipolnog momenta koji potom inducira dipolni moment u susjednim česticama kao što je prikazano na slici 2.



Slika 2. Disperzijske interakcije među nepolarnim molekulama. (A) Udaljene molekule Cl_2 su nepolarne. (B) Trenutni dipol u svakoj molekuli inducira dipol na susjednoj molekuli. Ti parcijalni naboji privlače molekule jednu k drugoj. (C) Taj proces se događa u cijeloj molekuli. [3]

Općenito može se reći da su manji atomi ili ioni manje polarizabilni od velikih jer su njihovi elektroni bliže jezgri i pritom ih ona onda jače drži i tako smanjuje deformaciju elektronskog oblaka pod utjecajem vanjskog električnog polja. Također, kationi su manje polarizabilni od odgovarajućeg atoma jer su manji, a anioni polarizabilniji od odgovarajućeg atoma. Vrijednosti polarizabilnosti mogu se dobiti iz mjerenja relativne permitivnosti ili iz refraktivnog indeksa tvari.

§ 2. ULOGA POLARIZABILNOSTI ATOMA U IZGRADNJI NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA

2.1. Nekovalentne interakcije

U posljednjih par desetljeća dobiven je puno dublji i jasniji uvid u nekovalentne interakcije, u prirodu nekovalentnih interakcija i u njihovu ulogu u izgradnji molekulskih struktura. Fokus s atoma i veza između atoma je sada stavljen na molekule i interakcije između molekula. Nekovalentne interakcije utječu na agregatno stanje tvari, na temperaturu vrelišta, temperaturu tališta, površinsku napetost, itd. Nekovalentne interakcije su po svojoj jakosti puno slabije od kovalentnih. U tablici 1. su radi usporedbe navedene neke od interakcija i njihove energije.

Tablica 1. Vrste interakcija i njihove energije

Vrsta interakcije	Energija interakcije / kJ/mol
Ionska	400-4000
Kovalentna	150-1100
Ion-dipol	40-600
Halogenske veze	10-150
Vodikove veze	10-40
Dipol-dipol	5-25
Ion-inducirani dipol	3-15
Dipol-inducirani dipol	2-10
Disperzijske	0.05-40

Neke od važnijih nekovalentnih interakcija su ionske interakcije, van der Waalsove interakcije, aromatske interakcije, vodikove veze i halogenske veze, te ostale veze koje se još istražuju. Prema usmjerenosti se nekovalentne interakcije mogu podijeliti na izotropne (neusmjeravajuće) i anizotropne (usmjeravajuće). Izotropne interakcije su zaslužne za gusto pakiranje i obično su tipa privlačno–odbojnih interakcija. Anizotropne interakcije imaju posebnu ulogu u kemijskim svojstvima tvari zbog raspodjele elektronske gustoće oko atoma. Vodikova veza je najvažnija usmjeravajuća interakcija u molekulskim kristalima.

2.1.1. Ionske interakcije

Coulombovim zakonom se objašnjavaju elektrostatske interakcije a taj zakon govori da između dviju električno nabijenih čestica djeluje elektrostatska sila. Prema formuli $F = k\frac{q_1 q_2}{r^6}$ vidi se da je elektrostatska sila proporcionalna umnošku električnih razmjera, a obrnuto proporcionalna udaljenosti između čestica. Osim klasičnih ion-ion interakcija, imamo i ion-dipol interakcije.

Ion-ion interakcije su privlačne interakcije između suprotno nabijenih čestica A^+ i B^-. To su najjednostavnije nekovalentne interakcije i njihova energija je po jačini slična energiji kovalentne veze. Ionske veze su, za razliku od kovalentnih, neusmjeravajuće. Oko jednog iona može se vezati toliko suprotno nabijenih iona, koliko dopušta njihova veličina. Energija interakcije čestica A^+ i B^- odgovara energiji koja se oslobodi kada se atomi A i B spoje ionskom vezom A^+B^- . Jedan od najpoznatijih i najjednostavnijih primjera ion-ion interakcija je ionska veza između natrijevih i klorovih iona u natrijevom kloridu, međutim ion-ion interakcije stabiliziraju i puno složenije biološke sustave.

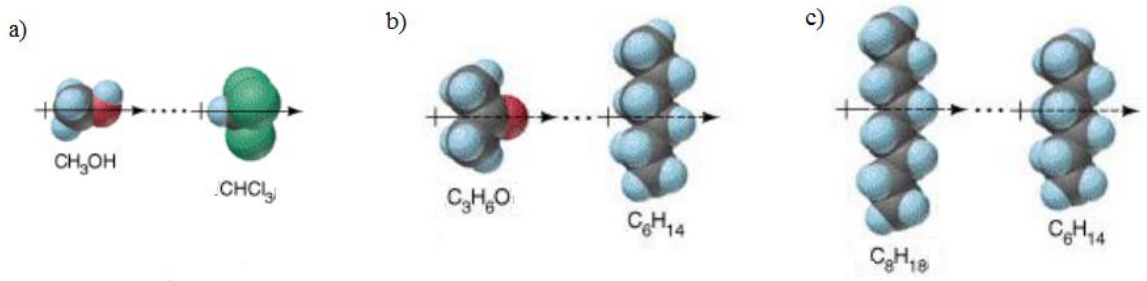
Ion-dipol interakcije su slabije od ion-ion interakcija, ali su zato usmjeravajuće. Ovakva vrsta interakcija javlja se između iona i polarnih molekula, odnosno molekula sa stalnim dipolnim momentnom. Takve interakcije su najčešće između pozitivno nabijenog iona i negativnog dijela polarne molekule.

2.1.2. van der Waalsove interakcije

Molekule će u tekućini ili kristalu nastojati zauzeti što je moguće manji volumen pri određenoj temperaturi, odnosno nastojat će se poslagati u najgušću moguću slagalinu tako da je razmak između susjednih molekula najmanji mogući. Takvo ponašanje molekula posljedica je privlačnih sila koje djeluju među njima. Ta privlačna sila svojstvena je svim kemijskim vrstama, atomima, ionima i molekulama, a prvi ju je proučavao J. D. van der Waals, po kojem je i dobila ime.

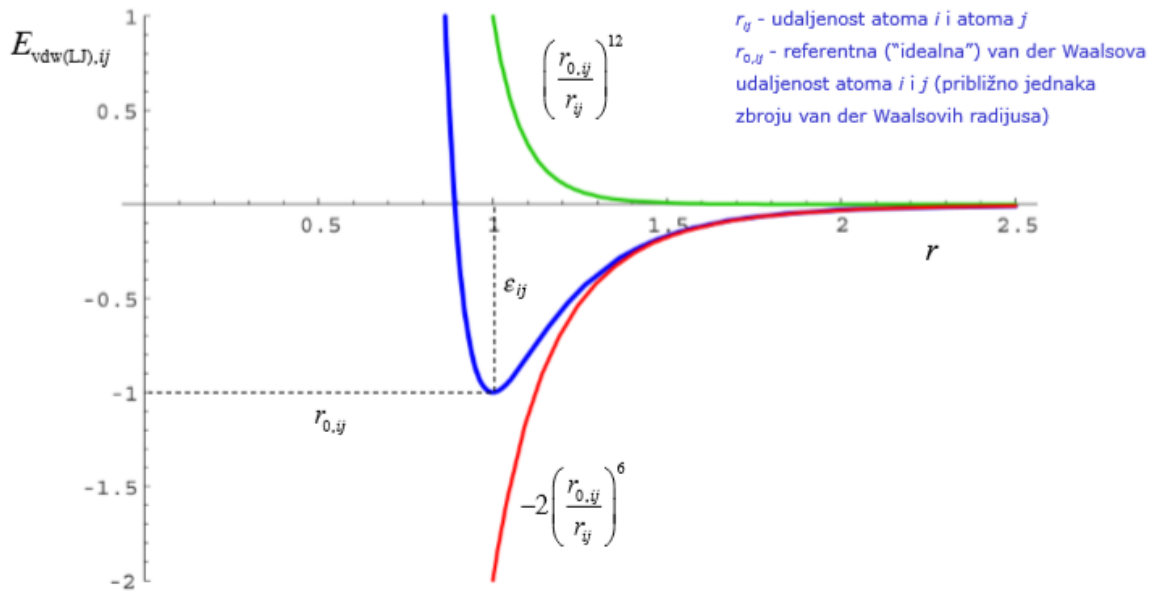
Pod terminom van der Waalsovih sila podrazumijeva se nekoliko sila, odnosno međumolekulskih interakcija kao što su dipol-dipol, dipol-inducirani dipol i inducirani dipol-inducirani dipol interakcije (Londonove sile) (slika 3).

Dipol-dipol interakcije su posljedica privlačnih sila između molekula sa stalnim dipolnim momentom (polarnih molekula). Kod polarnih molekula elektroni su neravnomjerno raspoređeni u molekuli te se stoga unutar molekule javljaju pozitivniji i negativniji dijelovi, odnosno dolazi do stvaranja permanentnog dipola. Dipolne molekule mogu u susjednim nepolarnim molekulama, kod kojih je raspodjela elektronske gustoće jednaka u cijeloj molekuli, uzrokovati stvaranje induciranog dipolnog momenta. Takve interakcije se onda nazivaju **dipol-inducirani dipol**. Objašnjenje interakcija inducirani dipol-inducirani dipol dao je F. London te je ono u korelaciji s raspodjelom elektrona susjednih atoma. Kada se približe atomi s popunjenim orbitalama, njihovi elektroni izbjegavaju susret i nastoje se što više udaljiti jedan od drugoga. Pritom se usklađuje elektronska gustoća u atomima tako što je u jednome velika, a u drugome mala u blizini dodira. U jednom je atomu jezgra uvijek manje zasjenjena negativnim nabojem nego u drugome, zbog čega se jezgra i susjedni elektronski oblak stalno privlače. Izgleda kao da inducirani dipoli stalno mijenjaju smjer, ali se uvijek privlače. Ove privlačne interakcije kratkog su dometa i nazivaju se još i Londonove sile.



Slika 3. Prikaz međumolekulskih interakcija: a) dipol-dipol b) dipol-inducirani dipol c) inducirani dipol-inducirani dipol

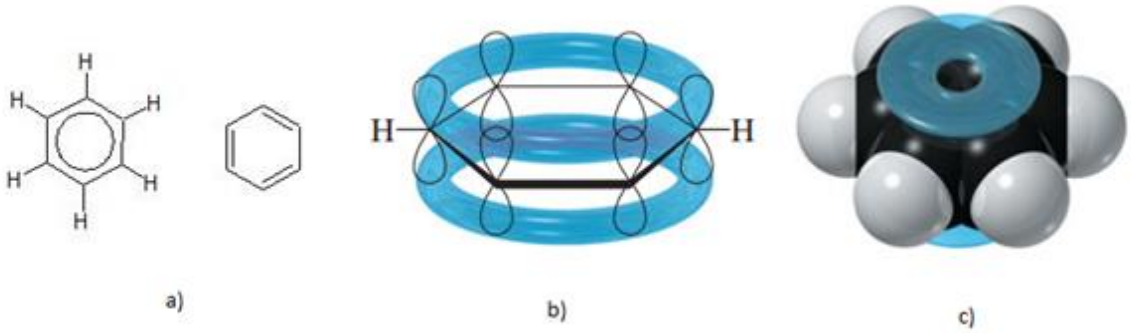
Stoga, za van der Waalsove interakcije možemo reći da su one zbroj interakcija među svim parovima atoma dviju molekula, odnosno zbroj odbojnih i privlačnih sila. Van der Waalsova energija ima minimum na udaljenosti koja je jednaka zbroju van der Waalsovih radijusa dva susjedna atoma (slika 4).



Slika 4. Graf potencijalne energije dvaju atoma koji se približavaju. Zelena krivulja označava potencijalnu energiju odbijanja, a crvena potencijalnu energiju kojom se dva atoma privlače. Zbrajanjem energije odbijanja i energije privlačenja dobije se ukupna ovisnost energije o udaljenosti i ravnotežna udaljenost

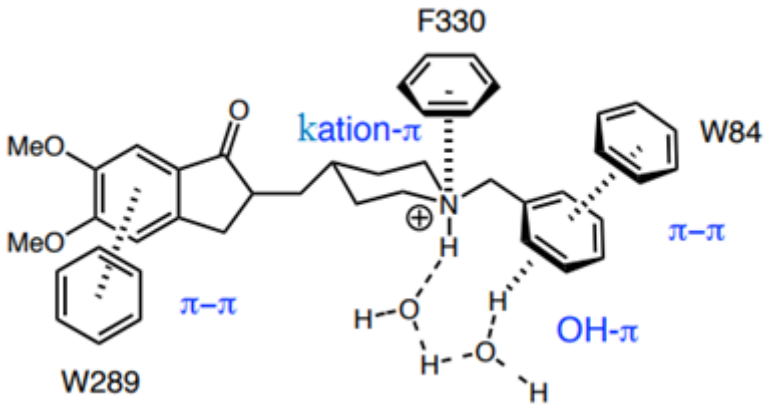
2.1.3. Aromatske interakcije

Aromatski spojevi su ciklički spojevi koji sadrže nekoliko konjugiranih dvostrukih veza i imaju vrlo veliku energiju rezonancije. Svaki atom u prstenu aromatskog spoja mora imati nehibridiziranu p-orbitalu. Nehibridizirane orbitale moraju se preklapati kako bi stvorile prsten koji se sastoji od paralelnih p-orbitala. Struktura je uglavnom planarna da bi preklapanje p-orbitala koje sudjeluju u izgradnji π veze bilo što bolje. Stoga kod aromatskih prstenova postoji oblak delokaliziranih elektrona (π-elektrona) koji snižavaju energiju sustava. Najbolji i vjerojatno najpoznatiji primjer ovakvih spojeva je benzen. Benzen ima planarnu strukturu (slika 5. a), prsten je izgrađen od ugljikovih atoma koji su sp^2-hibridizirani, a njihove nehibridizirane p-orbitale su okomite na prsten te se preklapaju (slika 5. b). U tako preklopljenim p-orbitalama smješteno je 6 elektrona koji su delokalizirani. Energija rezonancije za benzen iznosi 36 kcal/mol. Specifična elektronska struktura aromatskih spojeva daje im specifična fizikalna svojstva, a zaslužna je i za stvaranje posebnih međumolekulskih interakcija koje se nazivaju aromatske interakcije.



Slika 5. a) Strukturne formule benzena, b) Prikaz preklapanja nehibridiziranih p-orbitala, c) 3D prikaz molekule benzena, plava boja predstavlja delokalizirani oblak π-elektrona

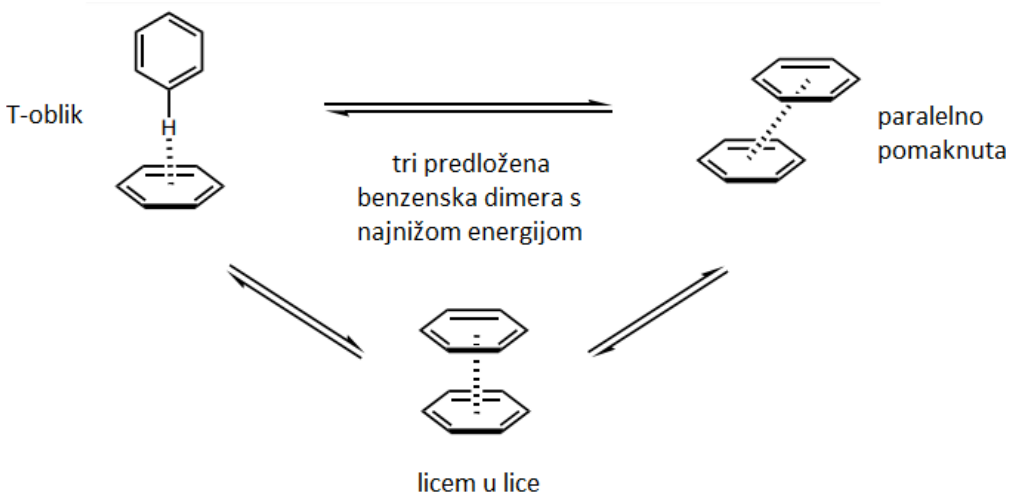
Aromatske interakcije su specifične međumolekulske interakcije karakteristične za molekule bogate π-elektronima, odnosno molekule koje imaju aromatska svojstva. Ovakve nekovalentne interakcije vrlo su bitne u supramolekulskoj kemiji, u dizajnu lijekova (slika 6), smatanju proteina, kristalnom inženjerstvu te još u mnogim drugim područjima kemije. Osim vrlo poznatih π-π interakcija, postoji još cijeli niz srodnih aromatskih interakcija koje se međutim razlikuju po svojoj jakosti, fizikalnim svojstvima i specifičnosti (slika 6).



Slika 6. Prikaz aromatskih interakcija koje se javljaju prilikom vezanja lijeka *Aricept* od *Torpedo Californica* za Alzheimerovu bolest u aktivnom mjestu acetilkolinesteraze. Prikazane su π···π interakcije, kation···π i O-H···π interakcije.

π-π interakcije javljaju se između aromatskih prstenova, najčešće u slučaju kada je jedan prsten bogat elektronima, a drugi siromašan. π-π interakcije dijelimo na tri vrste: paralelno posmaknute, licem u lice i T-oblik (slika 7). U T-obliku interakcija je energetski najpovoljnija jer je u tom slučaju π-π odbijanje nadjačano σ-π privlačenjem. Kod interakcija licem u lice

uglavnom prevladavaju sile odbijanja. U paralelno posmaknutoj interakciji prstenovi su okrenuti jedan prema drugome te su udaljeni oko 3,5 Å.

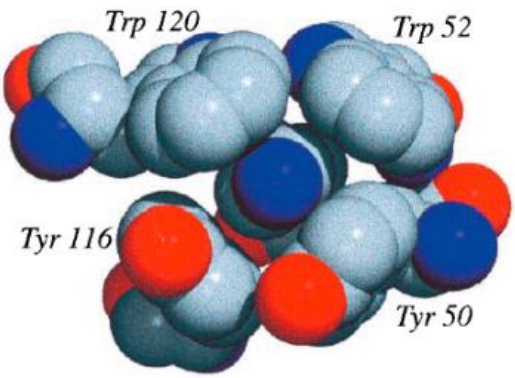


Slika 7. Različite vrste π–π interakcija između benzenskih prstenova

Kation-π interakcije su elektrostatske interakcije između kationa metala (najčešće prijelaznih) i π-elektrona. Međutim u novije vrijeme je utvrđeno da su moguće interakcije između kompleksnijih organskih kationa i π-elektrona, pa tako primjerice tetrametilamonijev kation može stvarati interakcije s π-elektronima (Slika 8).

Slika 8. Kation–π interakcija s metalnim kationom (a) i organskim kationom (b)

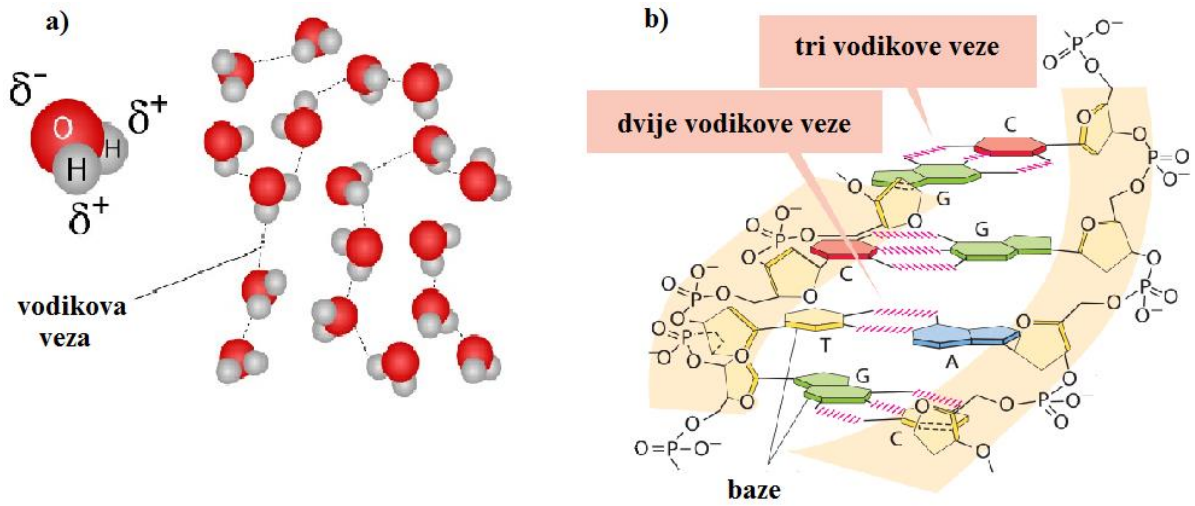
Kation-π interakcije u kojima sudjeluju metalni kationi prijelaznih metala su jake, no zbog velikog utjecaja polupopunjenih d-orbitala metala, one se ne razmatraju kao nekovalentne interakcije. Interakcija kationa alkalijski i zemnoalkalijskih metala s aromatskim sustavima je mnogo slabija. Što je negativniji elektrostatski naboj na aromatskom prstenu, to je jače kation-π vezanje. Kation-π interakcije imaju važnu ulogu i u biološkim sustavima. Kation-π stabilizacija sustava utječe na strukturu proteina te na enzimsku katalizu. Tako je kod proteina glukoamilaze utvrđeno da jedan na svakih 77 bočnih ogranaka stvara vrlo važnu kation-π interakciju (slika 9). Ukupna energija stabilizacije kod ovog proteina iznosi oko -22 kcal/mol.



Slika 9. Fragment protein glukoamilaze. Ukupna energija stabilizacije za fragment iznosi -22 kcal/mol

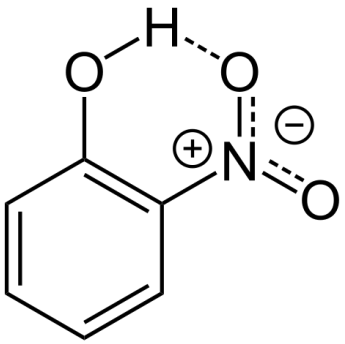
2.1.4. Vodikove veze

Vodikove veze su nekovalentne interakcije koje su do sada najistraženije. Najjednostavniji primjer je voda u kojoj su sve molekule međusobno povezane vodikovim vezama. Ta povezanost utječe na temperaturu vrelišta i čini je visokom, što je uzrok tome da je voda tekućina, a ne plin pri standardnoj temperaturi. Za složeniji primjer vodikovih veza se mogu razmatrati proteini, njihove sekundarne strukture i molekula DNA. Molekula DNA vrlo je bitna jer prenosi genetičku informaciju, a sastoji se od dva lanca smotana u zavojnicu, pri čemu su lanci povezani vodikovim vezama. Na slici 10. a) su prikazane vodikove veze u vodi. Na slici 12. b) je prikazana struktura molekule DNA. Prikazane su vodikove veze između komplementarnih baza adenina i timina, odnosno gvanina i citozina. Iako su vodikove veze slabe naspram kovalentnih veza, veliki broj njih stabilizira strukturu.



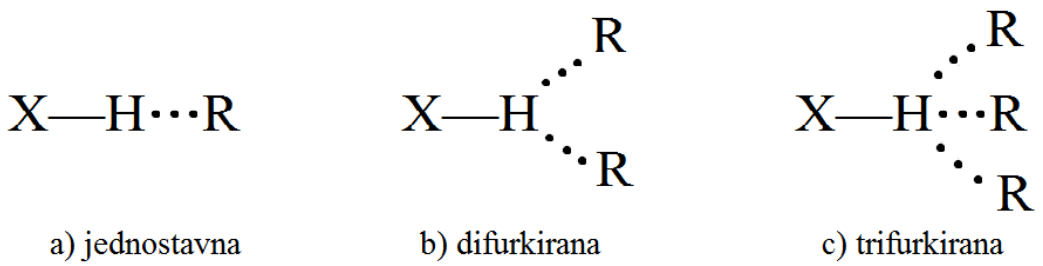
Slika 10. a) Vodikove veze između molekula vode; b) Vodikove veze između komplementarnih baza adenina i timina, te gvanina i citozina u molekuli DNA. Gvanin i citozin su povezani trima vodikovim vezama, dok su adenin i timin povezani dvjema vodikovim vezama. [8] [9]

Vodikova veza se zapisuje kao X—H···R. Definira se kao povoljna interakcija između atoma vodika iz molekule ili molekulskog fragmenta X-H, u kojem je X elektronegativniji nego atom vodika, i atoma ili grupe atoma R koji se nalaze u istoj ili različitoj molekuli. R kao akceptor vodikove veze mora imati nepodijeljeni elektronski par ili polarizabilne π-elektrone. Vodikove veze mogu biti međumolekulske (između dvije molekule) i unutarmolekulske (unutar jedne molekule). Na slici 10. su na oba primjera prikazane međumolekulske vodikove veze, a na slici 11. je prikazana molekula *orto*-nitrofenola u kojoj se stvaraju unutarmolekulske vodikove veze.



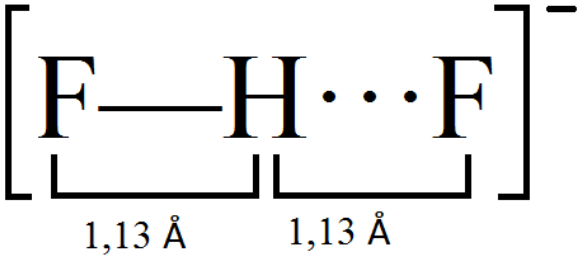
Slika 11. Unutarmolekulska vodikova veza u molekuli *orto*-nitrofenola

Vodikova veza može biti 'jednostavna' u kojoj je jedan donor u interakciji s jednim akceptorom, bifurkirana u kojoj je interakcija ostvarena preko dva akceptorska atoma i trifurkirana u kojoj je interakcija ostvarena preko tri akceptorska atoma (slika 12).



Slika 12. Shematski prikaz različitih konektivnosti vodikovih veza: a) jednostavna vodikova veza s jednim akceptorom vodikove veze, b) bifurkirana s dva akceptora i c) trifurkirana vodikova veza

Vodikove veze se po jačini mogu podijeliti na slabe ($_{\Delta}H$~ 10–50 kJ / mol), jake ($_{\Delta}H$~ 50–100 kJ / mol) i vrlo jake ($_{\Delta}H$ >100 kJ/ mol). Najjaču vodikovu vezu nalazimo u kalijevom hidrogenfluoridu gdje je vodikova veza iste duljine kao i kovalentna veza (slika 13). Energija veze ove vodikove veze je čak –243 kJ / mol. Vodikov atom je jednako udaljen od atoma donora i atoma akceptora. U jakoj vodikovoj vezi, i atom donor i atom akceptor se odlikuju velikom elektronegativnošću te su kutevi u ovoj vodikovoj vezi približno 180º.



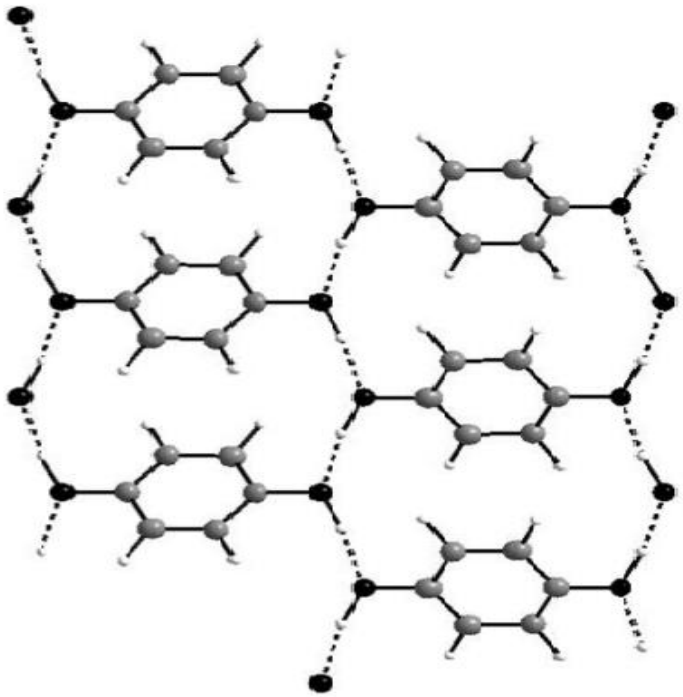
Slika 13. Simetrična vodikova veza u kalijevom hidrogenfluoridu

Umjereno jake vodikove veze odstupaju od linearnosti. Kod slabih vodikovih veza akceptor i donor imaju male vrijednosti elektronegativnosti. Najviše proučavane slabe vodikove veze uključuju C—H skupinu te π-vezu kao akceptor.

Među prvima primjerima vodikove veze koje su iznesli Pauling, Latimer i Rodebush uvijek su se nalazili FH, OH ili NH kao donorne skupine u vodikovoj vezi. Ta tri elementa, F, O i N imaju najveću elektronegativnost u periodnom sustavu. Stoga, vodikov atom povezan na bilo koji od ova tri iona ima značajan parcijalan pozitivan naboj. Danas se zna da su FH, OH i NH najčešći donori vodikove veze ali nisu jedini. U mnogim biološkim sustavima je CH donor

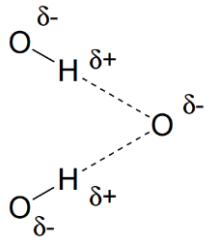
vodikove veze. Diborani su isključeni kao donori vodikove veze jer je bor manje elektronegativan nego vodik i u diboranima su vodikovi atomi negativno polarizirani u odnosu na bor.

Kod vodikovih veza se javlja i svojstvo kooperativnosti. Može biti negativna kooperativnost kod koje se smanjuje težnja nastajanja druge vodikove veze ili pozitivna kooperativnost kod koje nastankom jedne vodikove veze se povećava afinitet za nastajanje druge vodikove veze. Primjer takve kooperativnosti se može vidjeti kod O—H skupine u alkoholu ROH. Kada alkohol formira vodikovu vezu s drugom takvom molekulom, kiselost slobodnog H atoma u O—H ⋯O—H dimeru je veća nego kiselost vodikovog atoma u zasebnoj O—H skupini. Zbog toga dimer lakše stvara sljedeću vodikovu vezu nego što to čini monomer. U praksi, nakon šest ili sedam formiranih vodikovih veza prestaje efekt pozitivne kooperativnosti.



Slika 14. Prikaz povezivanja molekula hidrokinona kao tipičan primjer kooperativnosti kod vodikovih veza

Antikooperativnost se pojavljuje kod dvostrukih akceptora gdje se dva dipola koja međusobno zatvaraju šiljasti kut odbijaju jedni od drugih (slika 15).

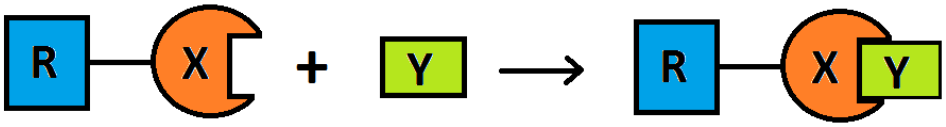


Slika 15.Shema antikooperativne vodikove veze. Dva skoro paralelna dipola se obijaju.

2.2. Halogenska veza

Halogenska veza (XB) je interakcija između elektrofilnog područja na halogenskom atomu jedne molekulske vrste i nukleofilnog područja na istoj ili drugoj molekulskoj vrsti. Tek unazad 20-ak godina je posvećena veća pažnja halogenskim vezama koje su do tada, uglavnom bile zasjenjene ulogom vodikove veze. Prva naznaka halogenske veze je uočena već 1814. od strane M. Colina kao neobična formacija koja nastaje reakcijom joda i amonijaka ($NH_3 \cdot I_2$). Međutim, trebalo je stotinjak godina da R. Mulliken i O. Hassel omoguće značajne pomake u razumijevanju prirode veze koja je vodila do nastanka takvog kompleksa, te još stotinjak godina da se uvidi velika važnost halogenske veze i počne je se intenzivnije istraživati.

Atomi halogena, u skladu sa svojom relativno visokom elektronegativnošću, mogu se ponašati kao mjesta bogata elektronima (nukleofilna) i formirati interakciju s mjestima siromašnim elektronima (elektrofilna). Tipičan primjer takve reakcije je iznad opisana vodikova veza u kojoj je halogeni atom akceptor vodikove veze. Međutim, halogeni atomi također mogu funkcionirati i kao elektrofilna mjesta te stvarati povoljnu interakciju s nukleofilnim partnerima. To je halogenska veza. Halogenska veza se označava s R—X···Y. R—X je donor halogenske veze, X je bilo koji atom halogena kovalentno vezan na R, a koji posjeduje elektrofilnu regiju ili potencijalnu elektrofilnu regiji (slika 16). Y je akceptor halogenske veze (donor elektronske gustoće), anion ili neutralna vrsta koja posjeduje najmanje jedno nukleofilno područje.



R = C, N, halogen, itd.

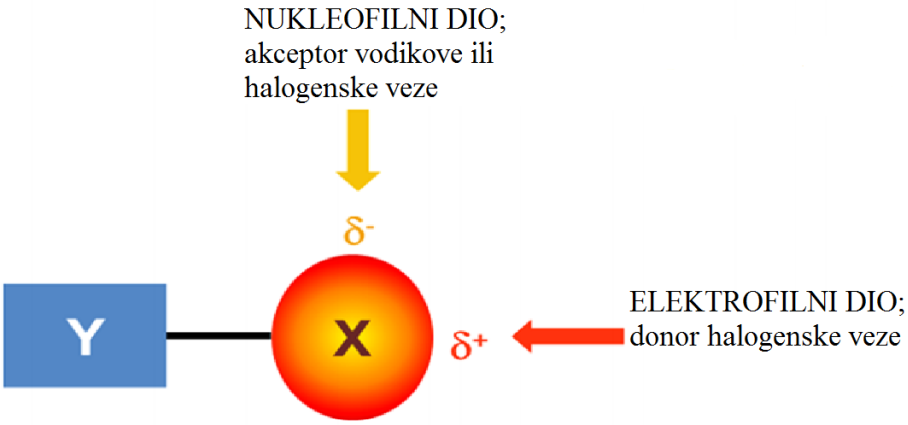
X = I, Br, Cl

Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I...

I^-, Br^-, Cl^-, F^-

Slika 16. Općenita shema nastajanja halogenske veze

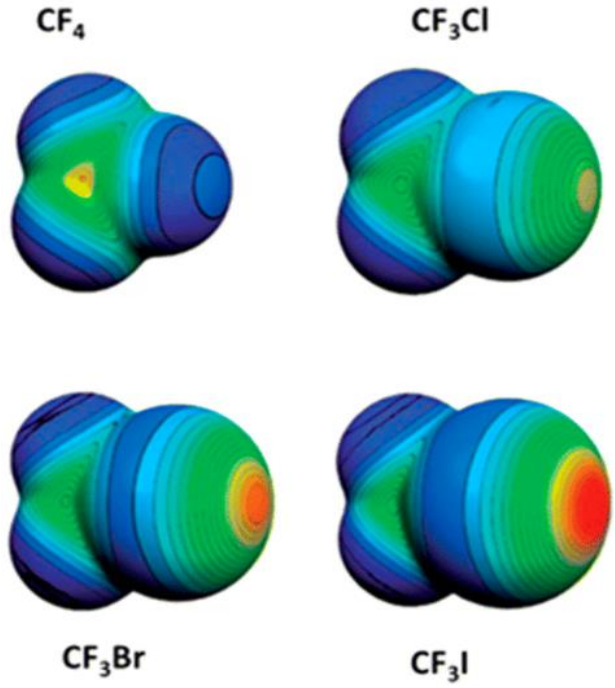
Jod, brom i klor su donori halogenske veze, dok fluor samo pod određenim uvjetima može biti donor halogenske veze. Tendencija stvaranja halogenske veze raste u nizu F << Cl < Br <I. Halogenska veza je usmjerena u prostoru, a zbog anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko halogenog atoma je usmjerenija od vodikove (slika 17).



Slika 17. Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko kovalentno vezanog halogenog atoma

Veliki napredak u razumijevanju halogenskih veza je postignut 1994. kada su P. Politzer i J. S. Murray otkrili anizotropnu raspodjelu elektronske gustoće oko kovalentno vezanog halogenog atoma i predložili koncept σ-šupljine. σ-šupljina je mjesto niže elektronske gustoće gdje je elektrostatski potencijal često pozitivan. Atomi sa slobodnim elektronskim parovima, π-sustavi, anioni mogu se približiti toj pozitivnoj regiji i rezultat je nastajanje halogenske veze. Jakost halogenske veze ovisi o polarizaciji halogenog atoma i o tome na koju je skupinu vezan. Ako

je vezan na elektron-odvlačeću skupinu, σ-šupljina na halogenom atomu je veća i on je bolji donor halogenske veze. Povećanjem radijusa atoma, atomi se lakše polariziraju te zbog toga tendencija stvaranja halogenske veze raste u nizu F << Cl < Br < I. Kao što se vidi na slici 14. elektronska gustoća je više deformirana na većim atomima halogena koji su vezani na elektron odvlačeću skupinu, te oni lakše stvaraju halogensku vezu. Dok su jod, brom i klor uobičajeni donori halogenske veze, fluor samo pod određenim uvjetima može biti donor. Termini fluoridna, kloridna, bromidna i jodidna veza se koriste za imenovanje onih halogenskih veza u kojima sudjeluje pojedini halogen. Nažalost, termini fluoridna, kloridna, bromidna i jodidna veza se koriste i za imenovanje nekih interakcija koje uključuju halogene atome kao nukleofilna mjesta, npr. kada su blizu vodikovog iona, pa često dolazi do konfuzije.



Slika 18. Raspodjela elektronske gustoće kod CF_4, CF_3Cl, CF_3Br i CF_3I

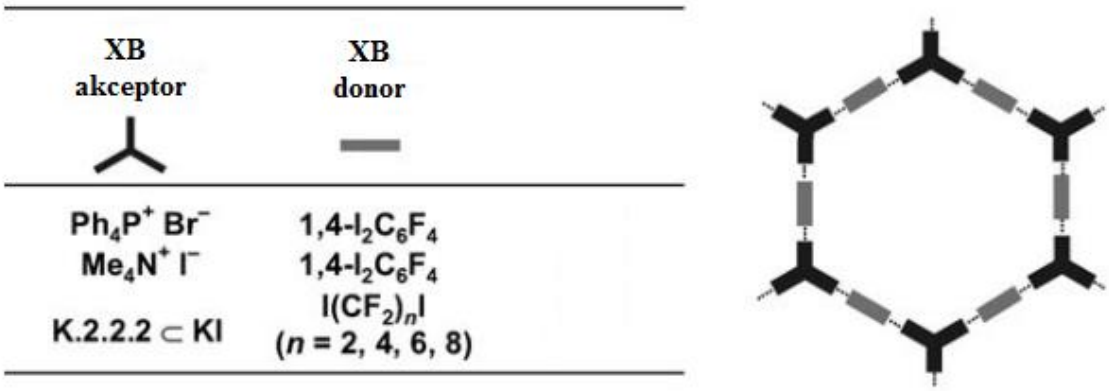
2.2.1. Halogenska veza u supramolekulskoj kemiji

Supramolekule su sastavljene od molekulskih vrsta koje su međusobno povezane nekovalentnim interakcijama. Zadnjih desetak godina nekoliko istraživanja opisuju supramolekulsku arhitekturu formiranu jodo- i bromoperfluorokarbonima s neutralnim i anionskim elektron donorima. Detekcija ovih interakcija ukazala je na sposobnost halougljika da grade svestrane građevne blokove u kristalnom inženjerstvu i ukazuju na važnost halogenskih veza u supramolekulskoj kemiji. Halogenske veze mogu starati 1D, 2D i 3D

arhitekture. Na slici 19 prikazan je jednodimenzijski lanac (1D) koji nastaje kada donor i akceptor halogenske veze stvaraju dvije halogenske veze.

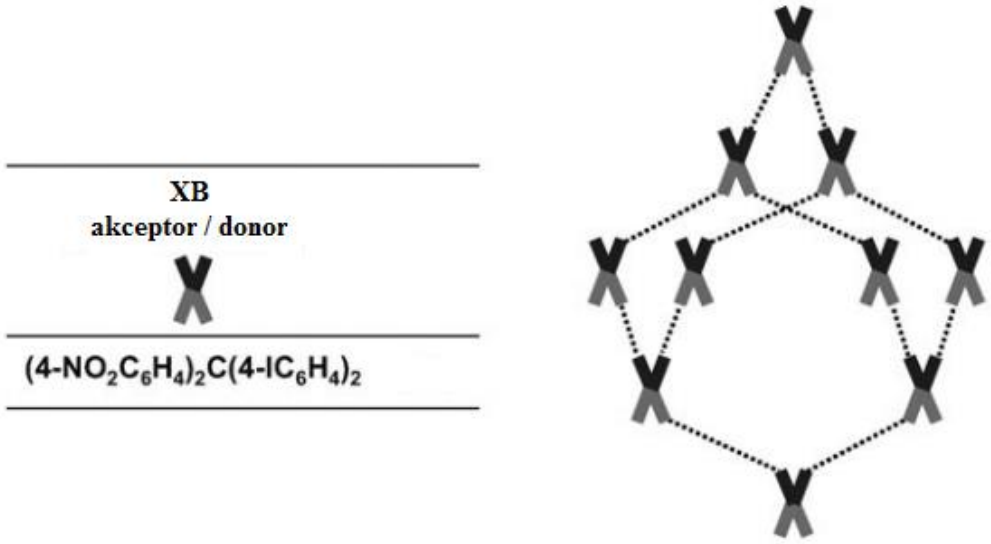
Slika 19. Beskrajan lanac donora i akceptora koji stvaraju dvije halogenske veze kod bipiridina

Dvodimenzionalne arhitekture se stvaraju kada jedan ili oba sudionika halogenske veze stvaraju tri ili više veza (slika 20).



Slika 20. Struktura saće formirana kod XB donora koji stvara dvije halogenske veze i XB akceptora koji stvara tri halogenske veze

3D strukture se formiraju kada su jedan ili oba atoma u interakciji tetradentatni (slika 21).

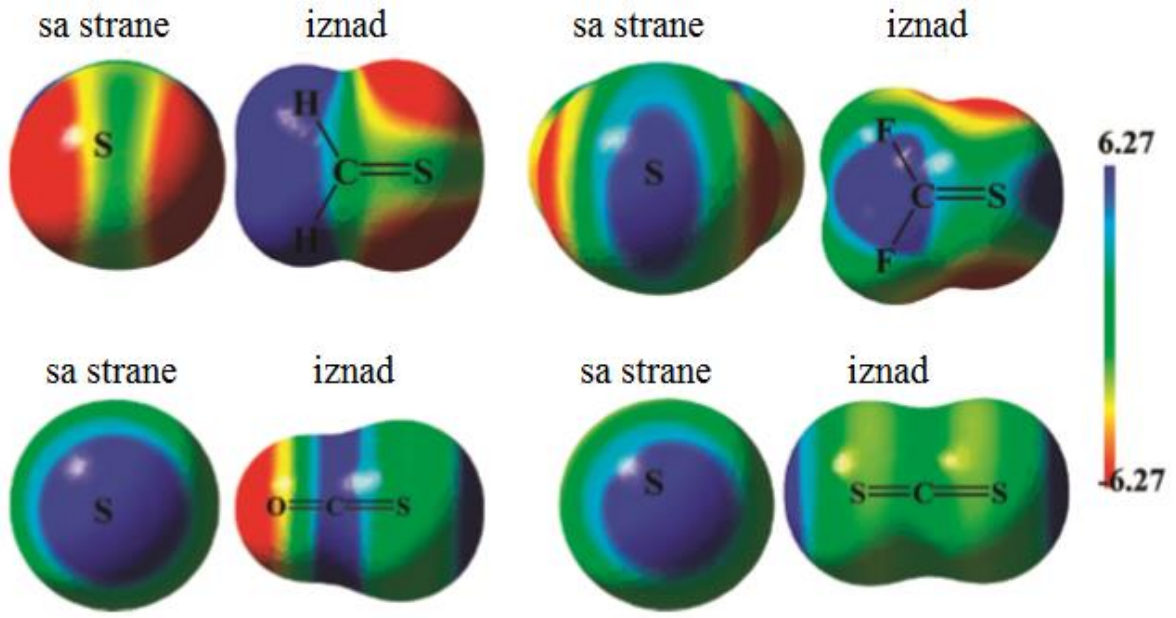


Slika 21. 3D struktura

Još uvijek nedovoljno istražena halogenska veza ima veliki potencijal u stvaranju novih materijala.

2.3. Interakcije budućnosti

Prije više od 40 godina je uočeno da kovalentno vezan sumpor ostvaruje kratke kontakte i s elektrofilima i s nukleofilima. S obzirom na novija istraživanja halogenske veze u kojoj je objašnjena anizotropna raspodjela elektronske gustoće oko kovalentno vezanog halogenog atoma i model rezultirajućih interakcija, počelo se istraživati i druge sustave na taj način. Uočene su privlačne interakcija koje stvaraju elementi iz skupine 16. s nukleofilom kao rezultat anizotropne raspodjele elektronske gustoće. Elektronski potencijal je pozitivniji na strani atoma koja je dalje od kovalentne veze i tu se može vezati nukleofil. Raspodjela elektronske gustoće selenija i telurija je više anizotropna nego kod sumpora, a što je halkogen atom više polarizabilan, to je jača interakcija s nukleofilom. Interakcije gdje se elementi iz skupine 16 ponašaju kao elektrofili nazivaju se **halkogenske** interakcije. Na slici 22. su prikazani elektrostatski potencijali kod molekula koje rade halkogenske veze prema kojima se vidi da je kao i kod halogenskih interakcija veći afinitet prema stvaranju halkogenske interakcije kada je element 16. skupine vezan na elektronegativniji atom.



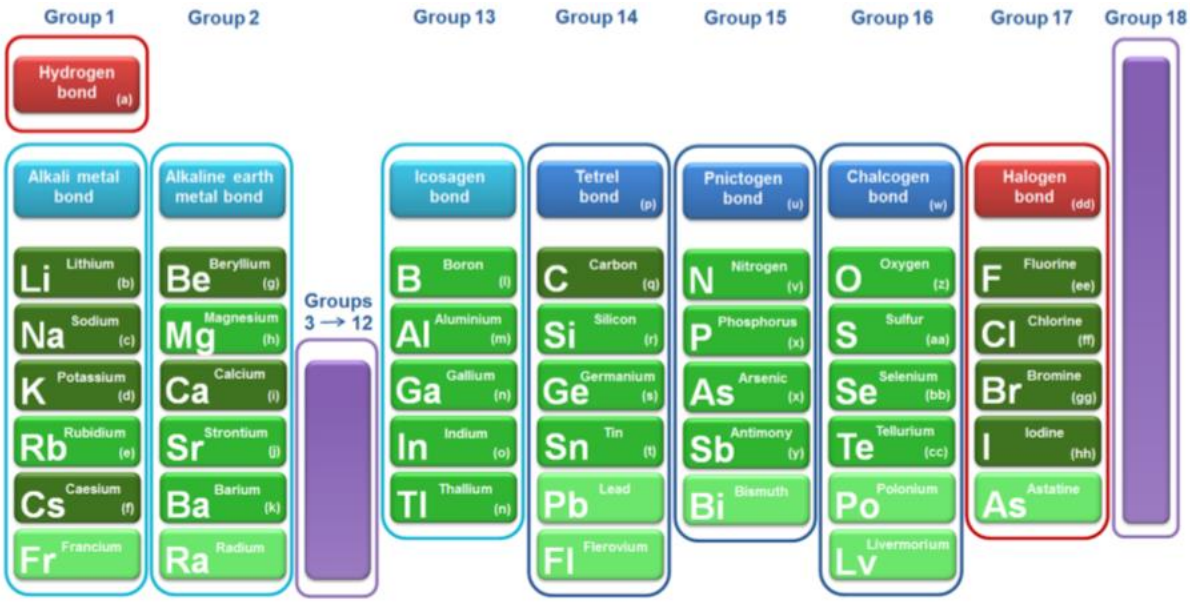
Slika 22. Elektrostatski potencijali H2CS, F2CS, OCS I SCS izračunati s MP2/aug-cc-pVTZ razinom teorije na skali od-6,27 do 6,27 kcal / mol

Do sada je uočeno da je anizotropna raspodjela elektronske gustoće vrlo česti fenomen. Područja manje elektronske gustoće (pozitivan elektrostatski potencijal) i područja više elektronske gustoće (negativan elektrostatskim potencijal) su prisutna kod mnogi atoma.

Nedavna istraživanja su identificirala strukturne značajke koje doprinose porastu elektrofilnog karaktera elemenata 15. i 14. skupine elemenata te rezultiraju privlačnim interakcijama. Interakcije u kojima atomi iz 15. skupine sudjeluju kao elektrofili nazivaju se **pniktogenske interakcije**.

Skupina 14. pokazuje slično ponašanje, te se interakcije u kojima sudjeluju atomi 14. skupine kao elektrofili nazivaju **tetralnim interakcijama**.

Zbog potrebe za dosljednošću u nazivlju kod imenovanja nekovalentnih interakcija, predloženo je da se nekovalentne interakcije imenuju prema imenu skupine periodnog sustava kojoj pripada elektrofilni atom. Ovakav način imenovanja privlačnih interakcija se može primijeniti na atome skupina 1, 2, 13-17.



Slika 23. Klasifikacija veza prema predloženom modelu. Crvena boja označava nazive interakcija koje su predložene prema IUPAC-u, tamnoplava označava nazive koji se koriste u literature prema predloženom načinu, a svijetlo plavo su drugi slučajevi. Boje elemenata: tamnozeleno, element je elektrofil u ovako nazvanim interakcijama i zna se za postojanje tih veza; zeleno, u literaturi su prijavljeni spojevi u kojima element funkcionira kao elektrofil; svijetlozeleno, očekivano je ponašanje elementa kao elektrofila ali nije još dokumentirano.

Vodikova veza do sada je poprilično dobro istražena dok je istraživanje halogenske veze u punom jeku. Istraživanje ostalih nekovalentnih interakcija kao što su halogenska, pniktogenska i tetralna interakcija je tek u samom početku, no rezultati dosadašnjih istraživanja ukazuju da će i njihova uloga u izgradnji molekulskih struktura, zahvaljujući raspodjeli elektronske gustoće na atomu, odnosno polarizabilnosti atoma, uskoro biti razjašnjena.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. D. Grdenić, *Molekule i Kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
2. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, fourth edition, Pearson Education, England, 2012.
3. M. S. Silberberg, *Chemistry, The Molecular Nature of Matter and Change*, 3rd edition, McGraw Hill, New York. 2003.
4. Aromatic interactions, 09. veljače 2005., MacMillan Group Meeting
5. L. G. Wade Jr., Organic chemistry, Pearson, New York, 2013, str. 713-722
6. https://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/cation%20pi.pdf (datum pristupa 21. rujna 2017.)
7. https://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8308x1619.pdf (datum pristupa 10. rujna 2017.)
8. https://socratic.org/questions/water-molecule-are-able-to-form-hydrogen-bonds-with-a-oxygen-gas-o2-molecules-b- (datum pristupa 16. rujna 2017.)
9. http://book.bionumbers.org/what-is-the-energy-of-a-hydrogen-bond/ (datum pristupa 16. rujna 2017.)
10. G.R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Raman, *Crystal engineering*, a textbook, 3rd edition Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011
11. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 48-76.
12. G. Cavallo, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Cryst. Growth Des. 14 (2014) 2697−2702
13. P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, CrystEngComm, 8 (2006) 946-947
14. P. Metrangolo, G. Resnati, Cryst. Growth Des. 12 (2012) 5835-5838
15. W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, J. Phys. Chem. 113 (2009) 8132-8135