

Struktura i spektroskopska svojstva donorsko-akceptorskog sustava s gvanidijevom i karboksilatnom skupinom

Krišto, Lucija

Master's thesis / Diplomski 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:932427>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lucija Krišto

**STRUKTURA I SPEKTROSKOPSKA
SVOJSTVA DONORSKO-AKCEPTORSKOG
SUSTAVA S GVANIDINIJEVOM I
KARBOKSILATNOM SKUPINOM**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2017. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Laboratoriju za fizikalno-organsku kemiju, Instituta Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Ivane Antol. Nastavnik imenovan od strane Kemijskog odsjeka je izv. prof. dr. sc. Ines Primožič.

Zahvale

Zahvaljujem dr. sc. Ivani Antol na izboru teme te pomoći tijekom izrade i pisanja ovog rada.

Hvala dr. sc. Zoranu Glasovcu na ustupljenim eksperimentalnim podacima.

Veliko hvala i izv. prof. dr. sc. Ines Primožič na svom prenesenom znanju tokom studija.

Sadržaj

SAŽETAK.....	V
ABSTRACT	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. STRUKTURA I SVOJSTVA GVANIDINASKO-KARBOKSILATNOG MOSTA.....	3
2.2. PRIJENOS ELEKTRONA	5
2.3. SIMULACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA	7
2.3.1. TIPOVI POBUĐENIH STANJA.....	7
2.3.2. APSORPCIJA, EMISIJA I ADIJABATSKA ENERGIJA	8
2.3.3. RAČUNANJE SVOJSTAVA POBUĐENIH STANJA TD-DFT METODAMA	10
§ 3. TEORIJSKI DIO	13
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	14
4.1. STRUKTURA I ELEKTRONSKA STANJA MOLEKULA 1 I 2 U PLINSKOJ FAZI	14
4.2. UTJECAJ OTAPALA NA GEOMETRIJU I SPEKTAR MOLEKULA 1 I 2.....	20
4.2.1. MOLEKULA 1.....	20
4.2.2. MOLEKULA 2.....	22
4.3. UVOĐENJE ELEKTRON DONORSKIH SUPSTITUENATA.....	24
4.4. UTJECAJ ZAMJENE FENILNE SKUPINE NAFTALENSKOM.....	31
4.5. OPTIMIZACIJA GEOMETRIJE U ELEKTRONSKI POBUĐENIM STANJIMA.....	36
§ 5. ZAKLJUČAK	41
§ 6. POPIS KRATICA.....	42
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	43
§ 8. DODATAK	XV
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXXVII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Struktura i spektroskopska svojstava donorsko-akceptorskog sustava s gvanidijevom i karboksilatnom skupinom

Lucija Krišto

U ovom radu modeliran je donorsko akceptorski sustav u kojem su donor i akceptor elektrona povezani karboksilatno-gvanidinskim mostom koji omogućava samoudruživanje prepoznavanjem karboksilne i gvanidinske skupine. Kao akceptor odabrana je 3,5-dinitrofenilna skupina, a kao donor fenilna, metoksifenilna, dimetilaminofenilna i naftalenska skupina. TD-DFT metodom su za 40 singletnih pobuđenih stanja izračunate vertikalne pobudne energije, pripadne oscilatorske jakosti, određena elektronska konfiguracija i simuliran apsorpcijski spektar. Utjecaj otapala na pobudne energije modeliran je korištenjem PCM modela. Zaključeno je da obje elektron donorske skupine na donoru stabiliziraju stanja s prijenosom elektrona (CT stanja) neovisno o orijentaciji solnog mosta. Također utjecaj dimetilamino skupine zbog veće π -elektronske donorske sposobnosti na pobudnu energiju CT stanja je značajniji od utjecaja metoksilne skupine. U slučaju kompleksa s naftilgvanidinom dolazi do djelomične interne neutralizacije naboja na obje strane kompleksa što stabilizira CT stanje. Optimizacijom geometrije u pobuđenom CT stanju u dva odabrana kompleksa pokazano je da dolazi do velike geometrijske reorganizacije približavanjem donorske i akceptorske podjedinice zbog jakih Coulombovih interakcija kroz prostor.

(44 stranice, 34 slike, 20 tablica, 48 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Ključne riječi: CT stanja, karboksilatno-gvanidinski most, simulacija apsorpcijskog spektra, TD-DFT

Mentor: dr. sc. Ivana Antol, znanstveni suradnik

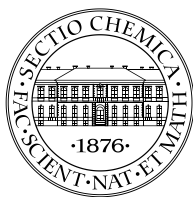
Nastavnik (imenovan od strane Kemijskog odsjeka): izv. prof. dr. sc. Ines Primožič,

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Ines Primožič
2. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Datum diplomskog ispita: 8. rujna 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Structure and spectroscopic properties of donor-acceptor pair with guanidinium and carboxylate group

Lucija Krišto

Electron donor-acceptor pairs connected by the guanidinium-carboxylate salt bridge, which allows recognition and self-assembly, were studied by using TD-DFT calculations and PCM solvation model. The 3,5-dinitrophenyl group was selected as acceptor, and phenyl, methoxyphenyl, dimethylaminophenyl and naphthyl functional groups were used as donors enabling pull and push-pull effects. Vertical excitation energies, oscillator strengths and electronic configurations were determined for the 40 lowest lying singlet states. Also, the UV/Vis absorption spectra were simulated. It was concluded that both methoxy and dimethylamino groups stabilize charge-transfer (CT) states regardless of the salt bridge orientation. Dimethylamino group was more efficient in this stabilisation than methoxy group due to higher π -electron donor ability. In complexes with naphthalene as donor, partial internal neutralisation of charges in CT states were detected. Geometry optimisation in the excited CT state in two selected examples showed that huge relaxation energy was a consequence of the geometry reorganisation by increasing edge to edge distance.

(44 pages, 34 figures, 20 tables, 48 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: CT state, guanidinium-carboxylate salt bridge, simulated absorption spectra, TD-DFT

Mentor: Dr. Ivana Antol, Research Associate

Supervisor (appointed by the Department of Chemistry): Dr. Ines Primožič, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Ines Primožič, Associate Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
3. Dr. Dominik Cinčić, Assistant Professor

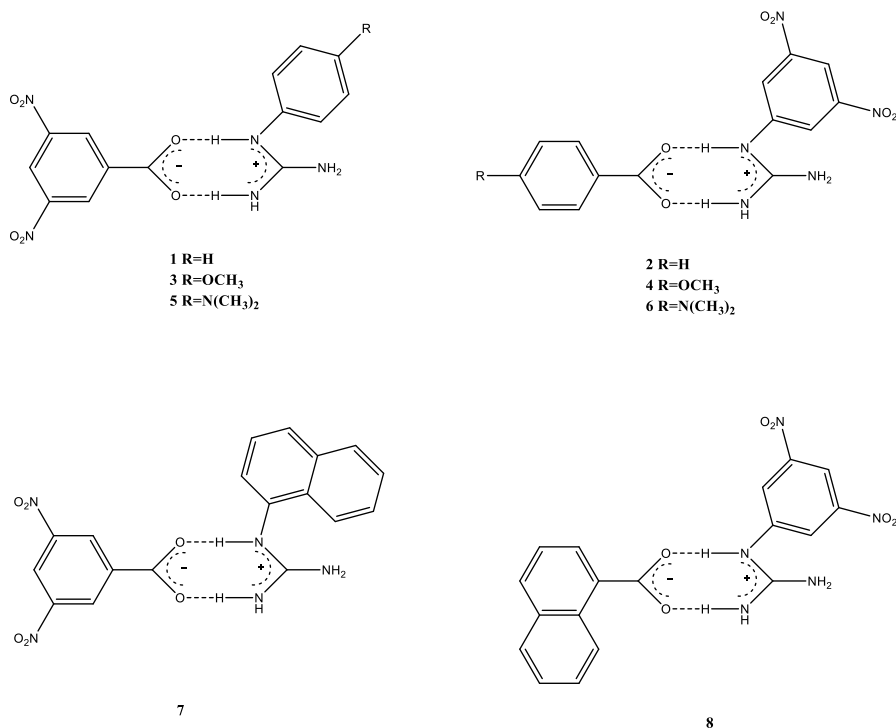
Substitute: Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Date of exam: September, 8, 2017

§ 1. UVOD

Prijenos elektrona potaknut zračenjem s molekule donora na molekulu akceptora ili s donorske podjedinice na akceptorsku podjedinicu unutar složenijih molekulskih sustava primarna je reakcija na kojoj se zasnivaju različiti biološki procesi (primjerice fotosinteza), a osnova je i rada foto-naponskih ćelija. Stoga su dizajnirani različiti donorsko-akceptorski sustavi^{1,2,3} koji se razlikuju u elektronskoj strukturi, geometriji, efikasnosti prijenosa elektrona, brzini rekombinacije naboja, efikasnosti apsorpcije zračenja i načinu na koji su donor i akceptor elektrona dovedeni u kontakt. Pri tome je glavni uvjet za efikasni fotoinducirani prijenos elektrona postojanje dugoživućeg elektronski pobuđenog stanja s prijenosom elektrona niske energije.⁴

U okviru ovog rada ispitati će se modelni donorsko-akceptorski sustavi (**Error! Reference source not found.**) koji se sastoje od donora i 1,3-dinitrobenzenske podjedinice kao akceptora koje su međusobno povezane gvanidinsko karboksilatnim mostom u dvije različite orijentacije.



Shema 1.

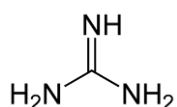
Naime gvanidinska skupina poznati je anionski receptor pogotovo za anione čija je geometrija komplementarna njezinoj protoniranoj formi.^{5,6,7} Tipičan primjer takvog aniona je karboksilatni anion te se u slučaju gvanidinsko karboksilatnog mosta očekuje mogućnost samosparivanja akceptorske i donorske posjedinice. Kao donorski kromofor s jedne strane mosta varirani su benzen, metoksibenzen, dimetilaminobenzen i naftalen. S druge strane mosta dvije elektron akceptorske nitro skupine u položajima 3 i 5 na fenilnoj skupini imaju ulogu izvlačenja elektrona. Modelni kompleksi dobiveni kombiniranjem navedenih donora i akceptora imaju efekt izvlačenja (engl. „*pull effect*“) u slučaju molekula **1**, **2**, **7** i **8** ili gurni-povuci efekt (engl. „*push-pull effect*“) u kompleksima **3** – **6**.

Glavni cilj ovog istraživanja će biti predviđanje geometrijske strukture i UV/vis spektroskopskih svojstava navedenih kompleksa u plinskoj fazi i u otapalu korištenjem računskih DFT metoda i PCM modela za odabrano otapalo acetoniril. Izračunat će se vertikalne pobudne energije niskoležećih singletnih pobuđenih stanja, njihove oscilatorske jakosti te odrediti njihove elektronske konfiguracije. Na temelju tih podataka elektronski pobuđena stanja biti će klasificirana bilo kao lokalno pobuđena stanja na donorskoj ili akceptorskoj podjedinici bilo kao stanja s prijenosom elektrona (CT stanja, engl. „*charge-transfer state*“) u kojima dolazi do separacije pozitivnog i negativnog naboja, a proučavati će se i njihov međudnos u ovisnosti o utjecaju otapala, elektrondonorskih skupina ili proširenju aromatskog sustava na donorskom dijelu kompleksa.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

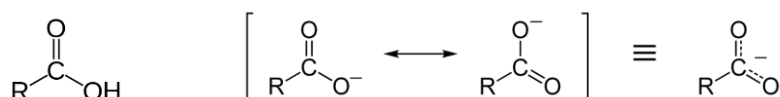
2.1. STRUKTURA I SVOJSTVA GVANIDINASKO-KARBOKSILATNOG MOSTA

Gvanidin (Slika 1.) je jako bazičan i u vodi topljiv spoj koji ima važnu ulogu u brojnim biološkim aktivnostima.⁸ Naime, gvanidinska funkcionalna skupina nalazi se u mnogim biološkim spojevima (arginin, kreatin) koji su uključeni u kemijske i biokemijske procese kao jaki akceptori vodika.⁹



Slika 1. Struktura gvanidina.

Velika bazičnost gvanidina posljedica je stabilizacije kationa usljed delokalizacije pozitivnog naboja preko tri dušikova i centralnog ugljikovog atoma (Y-delokalizacija).^{10,11} Ova značajka gvanidinskog kationa je široko upotrebljena u dizajniranju jakih i selektivnih receptora za anione, prijenosnika aniona, kolorimetrijskih proba i senzora.^{12,13,14} Naime u protoniranom obliku vezanje aniona potpomognuto je Coulombovim privlačnim silama, te se može očekivati da gvanidin veže anione puno jače od sličnih anionskih senzora poput ureje, tioureje i amidina. Osim toga, pločasta struktura protoniranog gvanidina pokazuje dvije suprotne tendencije: njeni hidrofobni gornji i donji dijelovi dopuštaju čak i kation-kation slaganje praktički bez odbijanja,¹⁵ dok hidrofilni rub definiran s usmjerenosti N-H veze teži formiranju jake vodikove veze s polarnim molekulama, osobito onima sa sličnom komplementarnom geometrijom, poput nitro ili karboksilatnih skupina. Stoga su karboksilne kiseline idealne za kompleksiranje gvanidina.

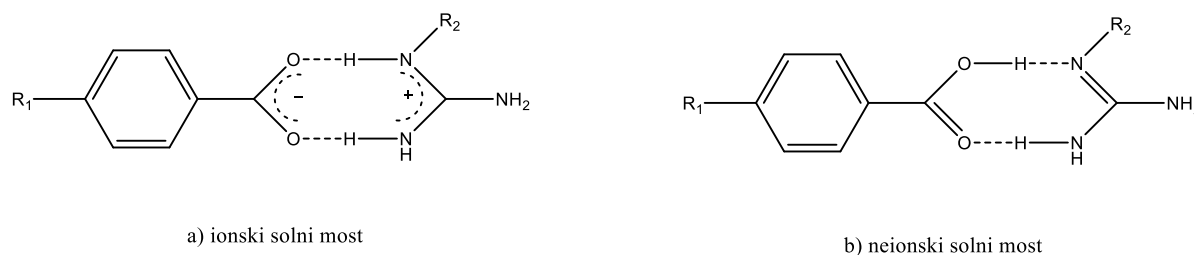


Slika 2. Struktura karboksilne kiseline i rezonantne structure karboksilatnog aniona.

Naime, karboksilna kiselina¹⁶ lako disocira u karboksilatni ion koji je rezonantno stabiliziran. Negativni naboj koji je ostao nakon deprotonacije karboksilne grupe je delokaliziran između dva elektronegativna kisikova atoma u rezonantnoj strukturi (Slika 2.). Ova delokalizacija znači

da su oba kisikova atoma slabije negativno nabijena, dakle slabije privlače proton pa je karboksilatni anion stabilan.

Interakcijom između gvanidina i karboksilne kiseline nastaje kompleks povezan solnim mostom pri čemu se solni most može definirati kao interakcija između dvije grupe suprotnog naboja u kojoj je najmanje jedan par atoma unutar vodikove veze (Shema 1.a, ionski solni most).



Shema 2.

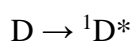
Jakost ovih interakcija unutar solnog mosta objašnjena je osim vodikovim vezama i jakim Coulombovim privlačnim silama zbog blizine dva naboja suprotnog predznaka. Ravnotežni položaj protona unutar solnog mosta ovisi o razlici u bazičnosti karboksilatnog aniona i gvanidina koji sudjeluju u kompleksiranju, tako da u slučaju kada je karboksilatni anion bazičniji od gvanidina možemo imati i neutralno sučelje, tj. solni most neionskog tipa (Shema 1.b) u kome dominiraju interakcije kroz vodikovu vezu. Gvanidinsko karboksilatni mostovi su vrlo često prisutni u biološkim sustavima koji uključuju arginin-glutamat ili arginin-aspartat lance¹⁷ pri čemu doprinose stabilnosti proteina.¹⁸ Primjerice ovaj solni most je važan stabilizirajući strukturni element u mnogim prirodnim sustavima uključujući RNA, cink/DNA kompleks te aktivna mjesta dihidrofolat reduktaze i citokrom C oksidaze.¹⁸

Gvanidinsko karboksilatna interakcija unutar aspartat-arginin solnog mosta pruža platformu za samoorganizaciju kompleksa tipa donor-(solni most)-akceptor i kinetička mjerenja brzine prijenosa elektrona s donora na akceptor. Nocerra i suradnici¹⁹ istraživali su fotoinducirani prijenos elektrona između kompleksa donor-(solni most)-akceptor u kojem je asimetrični solni most formiran od 1:1 asocijacije amidina i karboksilata povezanih s dvije vodikove veze. Za razliku od gvanidinsko-karboksilatnog solnog mosta, u ovom slučaju kinetička mjerenja nisu otežana višestrukim ravnotežama jer amidinium-karboksilatni solni most uključuje dvije N-H veze i moguć je samo jedan specifični način vezanja na karboksilat. Naime kod gvanidina do kompleksiranja može doći u dva različita položaja. Sučelje amidin-karboksilat lako se formira i opstaje u otopinama, čak i kad je dielektrična konstanta otapala velika. Fotopobuda navodi elektrone na prijelaz elektrona iz pobuđenog stanja derivatiziranog Ru(II) bupiridin donorskog

dijela kompleksa na dinitrobenzenski akceptorski dio preko solnog mosta. Brzina prijenosa elektrona kroz D-(amidin-karboksilat)-A je približno 100 puta sporija nego ona za par u kojem je sučelje zamijenjeno D-(karboksilat-amidin)-A.¹⁹ Ova velika razlika pokazuje da je brzina prijenosa elektrona pod značajnim utjecajem usmjerenosti dipola solnog mosta. U takvim sustavima, prijenos elektrona sparen je s pomakom protona.¹⁹

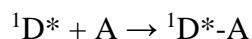
2.2. PRIJENOS ELEKTRONA

Kemija prijenosa elektrona u biološkim sustavima je među najintenzivnije proučavanim temama prošlih desetljeća.²⁰ Prirodna fotosinteza uključuje sustav prijenosa elektrona, gdje se reakcija prijenosa elektrona razvija među motivima klorofila i kvinona ugrađenih u matriksu transmembranskih proteina. Konačan produkt ove kaskade je pretvorba svjetla u korisnu kemijsku energiju.²¹ Isto tako, fotoinducirani prijenos elektrona je od fundamentalnog interesa u fizici i fotokemiji pobuđenih stanja organskih molekula te takve studije omogućuju dublje razumijevanje pretvorbe solarne energije u električnu unutar organskih solarnih ćelija.⁴ Osnovni opis međumolekulskog i unutarmolekulskog fotoinduciranog prijenosa elektrona odvija se u nekoliko koraka.²² Prvi korak je nastajanje ekscitona, tj. fotoekscitacija donora vertikalnim elektronskim prijelazom uslijed apsorpcije zračenja iz osnovnog stanja pri ravnotežnoj geometriji (Frank-Condonovoj točki) u elektronski pobuđeno singletno stanje.

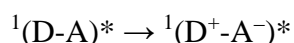


Slijedi nuklearna relaksacija na plohi potencijalne energije u pobuđenom stanju prema ravnotežnoj geometriji pobuđenog elektronskog stanja. U nekim slučajevima kad u strukturi donora imamo teške atome primjerice metalnih ftalocijanina možemo imati efikasno intersistemska križanja i nastajanje tripletnih ekscitona.

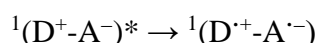
Nadalje, ako su donor i akceptor udaljeni, primjerice donor se nalazi unutar donorskog sloja u fotonaponskoj ćeliji, mora doći do migracije ekscitona prema akceptoru i stvaranje akceptorsko-donorskog para na međupovršini donorske i akceptorske faze.



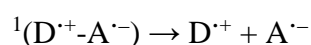
Generiranje naboja se događa prijelazom pobuđenog donorsko akceptorskog para iz elektronskog stanja lokaliziranog na donoru u elektronsko stanje s prijenosom elektrona. Ukoliko se donor i akceptor nalaze u neposrednoj blizini primjerice unutar preddefiniranog akceptorsko-donorskog para taj proces može biti ultra-brz jer ne dolazi do potpunog vibracijskog hlađenja ekscitona tijekom migracije.



Akceptorsko donorski par u CT stanju se relaksira u minimum na plohi potencijalne energije CT stanja u kome se generirani naboji nalaze na određenoj elektron – šupljina udaljenosti i međusobno privlače Coulombovim silama. Što imamo veću udaljenost među nabojima manje su privlačene sile i olakšavaju sljedeći korak u generiranju struje u fotonaponskim ćelijama, a to je formiranje radikal-ion para, tj nastajanje stanja separiranih naboja CS stanja (engl. „*charge-separated state*“) u kojima su nosioci negativnog i pozitivnog naboja na udaljenostima većim od efektivnog Coulombovog doseg (engl. „*Coulomb capture radius*“).

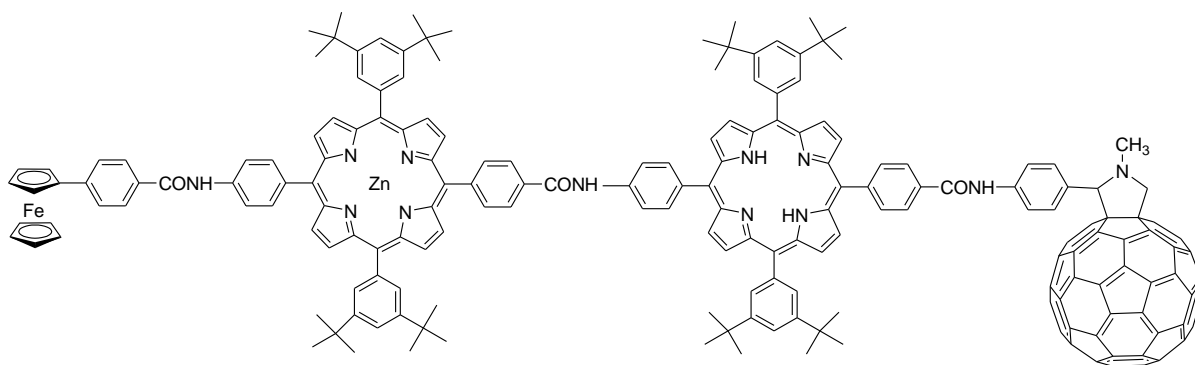


Slijedi njihova daljnja migracija prema elektrodama.



Treba naglasiti da se u svakom koraku donorsko akceptorski sustav i eksciton (elektronski pobuđeni donor) mogu vratiti u osnovno stanje otpuštanjem energije u obliku topline ili emitiranog zračenja. Geminatna rekombinacija CT stanja (prijelaz u osnovno stanje) je proces kompetitivan nastajanju CS stanja. Zbog toga je jako bitno da deaktivacija CT stanja bude spora, tj. da CT stanje uključeno u generiranje naboja ima veliko vrijeme poluživota.

Primjer sustava s CT stanjem koji zadovoljava te uvjete je ferocen-cink porfirin-porfirin-fuleren tetramer (Slika 3. Struktura ferocen-cinkporfirin-porfirin-fuleren tetramera s dugoživućim CT stanjem.)²³ u kome su podjedinice kovalentno povezane redosljedom koji omogućava kaskadu fotoinduciranog elektron transfera unutar molekule.



Slika 3. Struktura ferocen-cinkporfirin-porfirin-fuleren tetramera s dugoživućim CT stanjem.

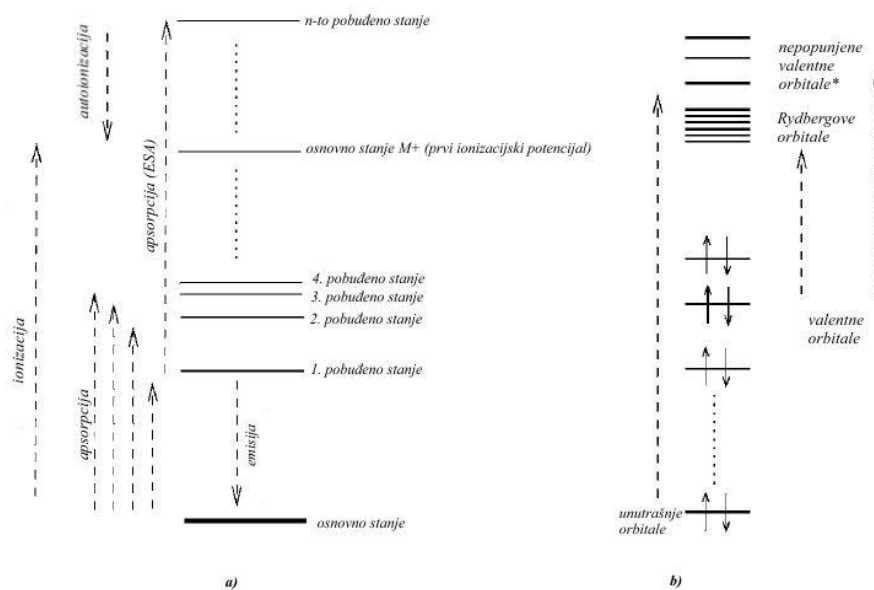
Vrijeme poluživota izmjereno u smrznutom benzonitrilu iznosi čak 0,38 s što je vremenski okvir duži od potrebnog za tipične intramolekulske rekombinacije elektrona.²³

2.3. SIMULACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

Elektronski pobuđene molekule igraju važnu ulogu u plamenoj, plazma, atmosferskoj i fotokemijskoj sintezi. Velike molekule koje apsorbiraju ili emitiraju u vidljivom području spektra elektromagnetskog zračenja koriste se kao boje ili fluorescentni markeri u biološkim procesima. Fotokemija živih sustava, fotosinteza i procesi vezani uz vid, trenutno se intenzivno istražuju. Takvi fenomeni zahtijevaju detaljno razumijevanje spektroskopskih svojstava i u njih uključenih pobuđenih stanja, te zahtijevaju i realistične kalkulacije molekularnih pobuđenih stanja koje su postale izvedive razvojem sofisticiranih kvantno-kemijskih metoda posljednjih godina.²⁴ Naravno pri tome se podrazumijeva Born-Oppenheimerova slika molekula gdje su stupnjevi slobode elektrona i jezgre razdvojeni. Svako pobuđeno stanje ima drugačija svojstva nego osnovno stanje, poput energije, geometrije, elektronske gustoće, dipolnog momenta itd. U tom smislu, možemo razmatrati pobuđena stanja jedne molekule kao različite vrste entiteta.

2.3.1. TIPOVI POBUĐENIH STANJA

Za modeliranje pouzdanih kvantno-kemijskih simulacija elektronskih spektara neophodno je detaljno razumijevanje različitih elektronskih stanja i mogućih tipova prijelaza. Konkretno, Slika 4.a) pruža shematski prikaz foto-procesa obično opaženih kod organskih molekula, gdje zbog jednostavnosti nisu prikazane rovibracijske fine strukture elektronskih nivoa.²⁴ Pri tome je važno imati na umu da elektronski apsorpcijski spektri potječu od prijelaza između elektronskih stanja, a ne od onih između jedno elektronskih valnih funkcija (orbitala). Iako je slika stanja egzaktna, ne pruža detaljne informacije o elektronskoj strukturi i u tome smislu se kao aproksimacija vrlo često koriste slike orbitala i prijelazi među njima. Primjerice na slici 4b prijelaz između osnovnog i pobuđenog stanja je pojednostavljen na pobudu između orbitale okupirane u osnovnom stanju i virtualne orbitale, obično ne popunjene u osnovnom stanju. Više matematički govoreći, implicitno se koristi jedna pobuda između orbitala (preciznije: jednostruko supstituirana Slaterova determinanta, izrazi pobuđeno i supstituirano koriste se kao sinonimi).

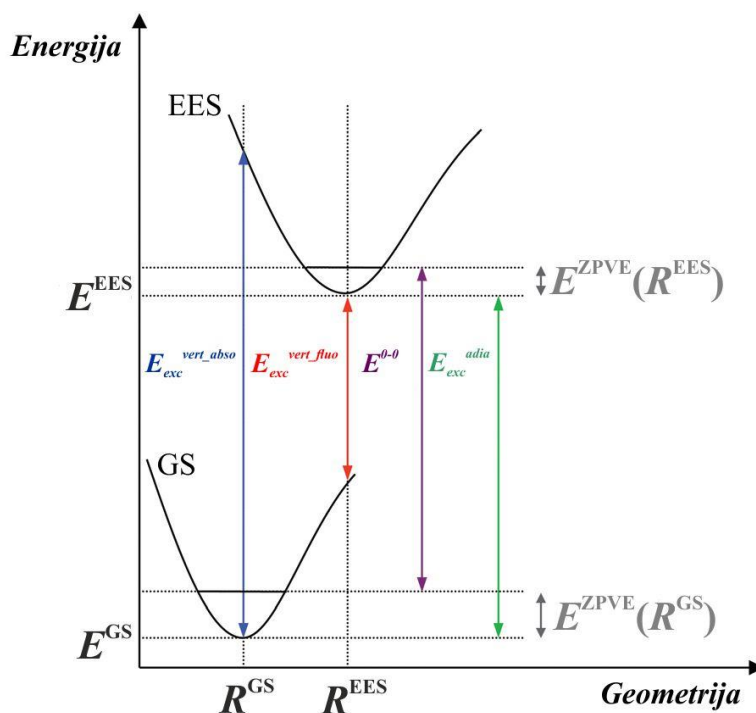


Slika 4. Pregled različitih elektronskih stanja i tipova prijelaza. ESA – apsorpcija pobuđenog stanja (engl. “excited-state absorption”)

Najčešće pobude su pobude elektrona iz popunjene valentne orbitale u nepopunjenu valentnu orbitalu (engl. „*valence-valence excitation*“) i nastaju valentna pobuđena stanja. Ona mogu biti n, π^* i π, π^* tipa ovisno o izgledu uključenih valentnih orbitala. Posebna podskupina valentnih stanja su stanja s prijenosom elektrona. Ta stanja nastaju pobudom između dva valentna stanja lokalizirana na različitim dijelovima molekule kromofora te rezultiraju separacijom naboja i velikim povećanjem dipolnog momenta prilikom prijelaza molekule iz osnovnog u pobuđeno stanje. Rydbergova stanja nastaju pobudom elektrona iz popunjenih valentnih orbitala u nepopunjene orbitale koje imaju relativno velik prostorni opseg nalik atomskoj funkciji s visokim glavnim kvantnim brojem (Rydbergove orbitale). Velik broj mogućih pobuda, osobito u područjima više energije, je jedan od razloga zašto su simulacije apsorpcijskih spektara teške. Budući da su procesi emisije obično posljedica prijelaza iz najnižeg pobuđenog stanja u osnovno stanje (u rijetkim slučajevima iz drugog pobuđenog stanja), njihov teorijski opis je mnogo jednostavniji.

2.3.2. APSORPCIJA, EMISIJA I ADIJABATSKA ENERGIJA

Različite relativne energije elektronski pobuđenih stanja koje mogu predstavljati ciljeve kvantno kemijskih izračuna skicirane su na slici 5.



Slika 5. Pojednostavljeni Jablonski dijagram. EES - elektronski pobuđeno stanje (engl. "electronic excited state"); GS - osnovno stanje (engl. "ground state").

Energetske razlike između elektronski pobuđenog i osnovnog stanja utvrđene na geometriji u minimumu osnovnog stanja odgovaraju idealiziranoj (vertikalnoj) apsorpciji.

$$E_{\text{exc}}^{\text{vert_abso}} = E^{\text{EES}}(R^{\text{GS}}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{GS}}),$$

Isti podaci izračunati na geometriji molekule u minimum elektronski pobuđenog stanja R^{EES} odgovaraju fluorescenciji ako je riječ o elektronski pobuđenom singletnom stanju.

$$E_{\text{exc}}^{\text{vert_fluo}} = E^{\text{EES}}(R^{\text{EES}}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{EES}})$$

ili fosforescenciji ako je elektronski pobuđeno stanje tripletno stanje. $E_{\text{exc}}^{\text{vert_abso}}$ je najčešće računani podatak u kvantno kemijskim računima jer ne zahtjeva poznavanje gustoće elektronski pobuđenih stanja niti gradijenta energije. Procjena fluorescencije zahtjeva pristup silama kako bi se optimizirala EES geometrija i te sile dostupne su u većini DFT kodova. Nažalost, eksperimentalni procesi ne mogu se promatrati kao čisto vertikalni, izravne usporedbe vertikalnih apsorpcija i/ili emisija s mjerenjem valnih duljina maksimuma apsorpcije (λ_{max}) je aproksimacija bez obzira na popularnost ovog pristupa. Adijabatski doprinos je razlika energije dva stanja u njihovom minimumu, to jest

$$E_{\text{exc}}^{\text{adia}} = E^{\text{EES}}(R^{\text{EES}}) - E^{\text{GS}}(R^{\text{GS}})$$

Određivanje 0-0 energije zahtjeva izračun ΔE^{ZPVE} koji je razlika između vibracijskih energija nulte točke (ZPVE, engl. "zero-point vibrational energy") pobuđenog i osnovnog stanja:

$$\Delta E^{\text{ZPVE}} = E^{\text{ZPVE}}(R^{\text{EES}}) - E^{\text{ZPVE}}(R^{\text{GS}})$$

$$E^{0-0} = E_{\text{exc}}^{\text{adia}} + \Delta E^{\text{ZPVE}}$$

U većini slučajeva ΔE^{ZPVE} je negativna. Za tipične konjugirane organske i anorganske molekule, iznosi između -0,04 i -0,12 eV,²⁴ to je mala, ali ne zanemariva korekcija adijabatske energije, koja vodi do 0-0 energija.

2.3.3. RAČUNANJE SVOJSTAVA POBUĐENIH STANJA TD-DFT METODAMA

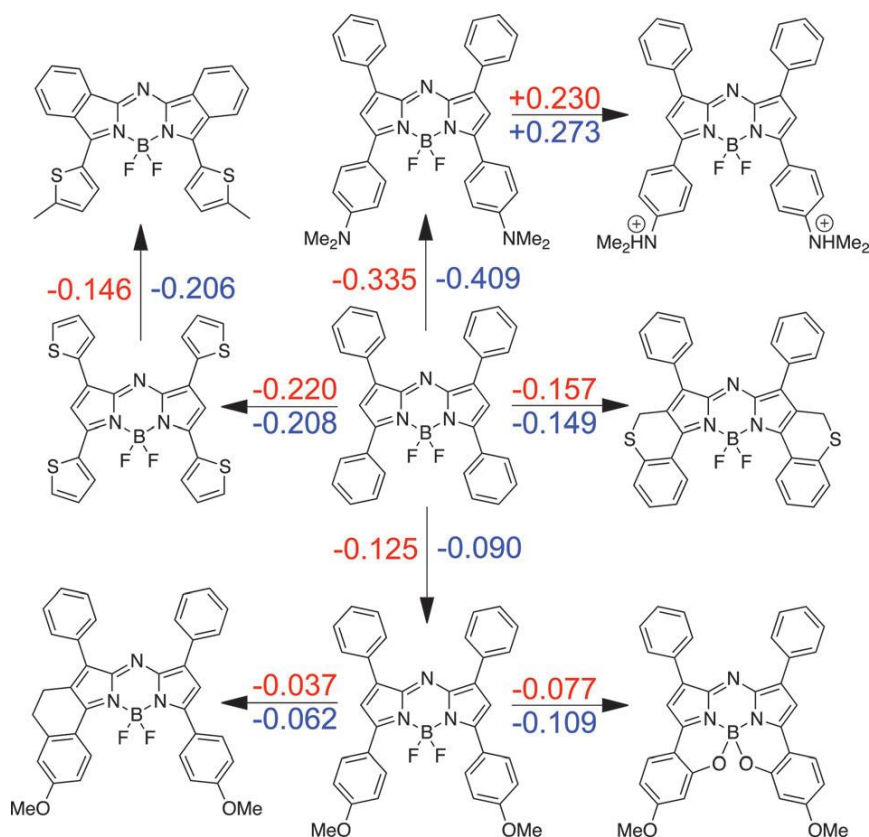
Modeliranje i interpretacija elektronskih pobuđenih stanja molekula je teža nego modeliranje molekula u osnovnom stanju, također su i teorijsko-računalni zahtjevi veći.²⁴ Razlog tome je što se obično nakon pobude javlja značajna reorganizacija koordinata elektrona i jezgara, osim toga inducirane promjene su često delokalizirane. Nadalje, čak i u srednje velikim sustavima, gustoća stanja u malim područjima energije može biti dosta velika, što vodi do preklapanja spektralnih značajki (zbog velikih širina vrpce). Pouzdanost predviđanja pobudnih energija i prijelaznih momenata iznimno je napredovala zadnjih par godina korištenjem vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće (TD-DFT engl. „*time-dependent density functional theory*“),²⁵ linearnog odgovora (LR engl. „*linear-response*“), EOM-CC metode (engl. „*equation-of-motion coupled-cluster*“), ili multireferentne perturbacijske teorije²⁶ (MRPT engl. „*multireference perturbation theory*“). Iako istraživanje problematike pobuđenih stanja još nije rutinski kao za većinu osnovnih stanja, treba naglasiti da se mogu raditi i simulacije elektronskih spektara relativno velikih molekula korištenjem manje zahtjevnih TD-DFT metoda. Nažalost, kvantitativni opis spektra visoke rezolucije od dvoatomnih do molekula s četiri atoma zahtijeva posebne tretmane za vibracijske i relativističke efekte fine strukture i mora uključivati kvantno kemijske metode visoke točnosti, koje trenutno nisu izvedive za velike molekule.

Slično kao što je teorija funkcionala gustoće najšire primijenjen pristup za modeliranje svojstava osnovnog stanja (GS) molekula, klastera i krutina, tako je i TD-DFT postala popularan alat za izračunavanje elektronski pobuđenih stanja većih molekula, točnije svojstava koji se izravno odnose na optičke (apsorpcijske i emisijske) spektre molekula.³¹ Pri tome je za razmatranje elektronskih pobuđenih stanja, koja su uglavnom rezultat interakcije svjetla i materije, DFT proširen na račune vremenski ovisne prirode elektromagnetskih valova. Uspjeh DFT-a može se pripisati i izvanrednom omjeru između točnosti predviđanja i potrebnih računalnih resursa te kontinuiranim razvojem kako bi se poboljšala točnost i primjenjivost.

Izračunate pobudne energije kao i prijelazni momenti ovise o korištenom funkcionalu³¹ koji mogu varirati od jednostavnih LDA (eng. “*local density approximation*”), gradijent korigiranih GGA (engl. “*generalized gradient approximation*”) hibridnih funkcionala, primjerice najčeće korištenih B3LYP^{27,28} ili PBE0²⁹ do “*long range*” korigiranih primjerice LC-BLYP ili CAM-B3LYP funkcionala.³⁰ Stoga je napravljen cijeli niz komparativnih studija u kojima je provjeravana pouzdanost izračunatih rezultata s eksperimentalnim podacima ili pak računima visoke razine.³¹ Primjenom hibridnih funkcionala dobiveni su korektni rezultati za pobudne energije valentnih stanja pobudnih energija znatno nižih od ionizacijskog potencijala. Za takva stanja tipična odstupanja iznose od 0,1 do 0,5 eV, što je usporedivo s pogreškama računa napravljenih teorijskim pristupima visoke razine kao što su EOM-CCSD ili CASPT2. Pri tome treba napomenuti da je nužno korištenje velikih osnovnih skupova.

Suprotno navedenom, TD-DFT metode imaju poteškoća pri korektnom opisu Rydbergovih stanja, valentnih stanja s proširenim π -sustavom,^{32,33} dvostruko pobuđenih stanja^{34,35} i posebno CT stanja.^{36,37,38} U slučaju CT stanja pobudne energije su preniske i krivulje potencijalne energije nemaju korektnu $1/r$ ovisnost prilikom separacije pozitivnog i negativnog naboja (r je reakcijska koordinata za separaciju naboja). U tom slučaju nužno je korištenje LC-BLYP ili CAM-B3LYP³⁹ funkcionala gustoće koji daju razumne vrijednosti pobudnih energija CT stanja u usporedbi s referentnim vrijednostima dobivenim metodama visoke razine.

U praktičnim primjerima općenito postoji interes za relativne podatke u nizu sličnih molekula kojima se pokušava odrediti relativni efekti radije nego apsolutna energija. U tom su slučaju pogreške TD-DFT su znatno manje, osobito kada se razmatraju strukturno slične molekule. Primjer jedne takve studije dan je na slici 6.⁴⁰



Slika 6. Usporedba između eksperimentalnih (crveno) i TD-DFT (plavo) auksokromnog pomaka za E^{0-0} u seriji aza-BODIPY struktura. Sve vrijednosti su u eV.

Osim za računanje pobudnih energija i prijelaznih momenata, TD-DFT omogućuje određivanje optimalnih geometrija elektronski pobuđenih stanja što je osobito korisno za analizu fluorescencije te je alternativa eksperimentalnom određivanju duljina veza i kutova koje ostaje vrlo izazovno za molekule. Velika razlika između GS i EES geometrija je povezana s važnim Stokesovim pomacima (razlika između emisijske i apsorpcijske energije) i obrnuto mala razlika geometrija u osnovnom i pobuđenom stanju daje ograničene pomake, a TD-DFT je prikladan pristup racionalizaciji ovih pojava. Osim toga teorija može predvidjeti konformacijske promjene (npr. formiranje vodikove veze) i tako dati smjernice u složenijim situacijama. Dodatno se s TD-DFT može odrediti i parcijalni atomski naboj, dipolni momenti i elektronska gustoća.

§ 3. TEORIJSKI DIO

Geometrije kompleksa u plinskoj fazi u osnovnom stanju optimirane su B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.^{27,28} Vibracijske analize su korištene za analizu normalnih načina vibriranja, izračun energija, frekvencija i njihovih intenziteta. Strukture su generirane po uzoru na slične gvanidinske komplekse s acetatnim anionom.⁴¹ Pobudne energije za 40 elektronskih stanja i pripadajuće oscilatorske jakosti izračunate su pomoću teorije vremenski ovisnih funkcionala (TD-DFT)²⁵ koristeći CAM-B3LYP³⁰ funkcional gustoće. Na temelju njihovih vrijednosti napravljena je simulacija apsorpcijskog spektra jednostavnom konvolucijom. CAM-B3LYP i PBE0²⁹ daju kvalitativno slične rezultate i dobro slaganje s eksperimentom u slučaju gvanidinskih kompleksa s acetatnim anionom,⁴¹ ali je CAM-B3LYP je odabran za računanje pobudnih energija u ovom radu jer se očekuje da bolje opisuje CT stanja od PBE0 funkcionala. Naime CAM-B3LYP je dizajniran baš u tu svrhu.³⁰ Za sve optimirane strukture napravljena je Mullikenova populacijska analiza i izračunate su energije molekularskih orbitala. Svi računi u plinskoj fazi su provedeni korištenjem 6-311+G(d,p) osnovnog skupa.

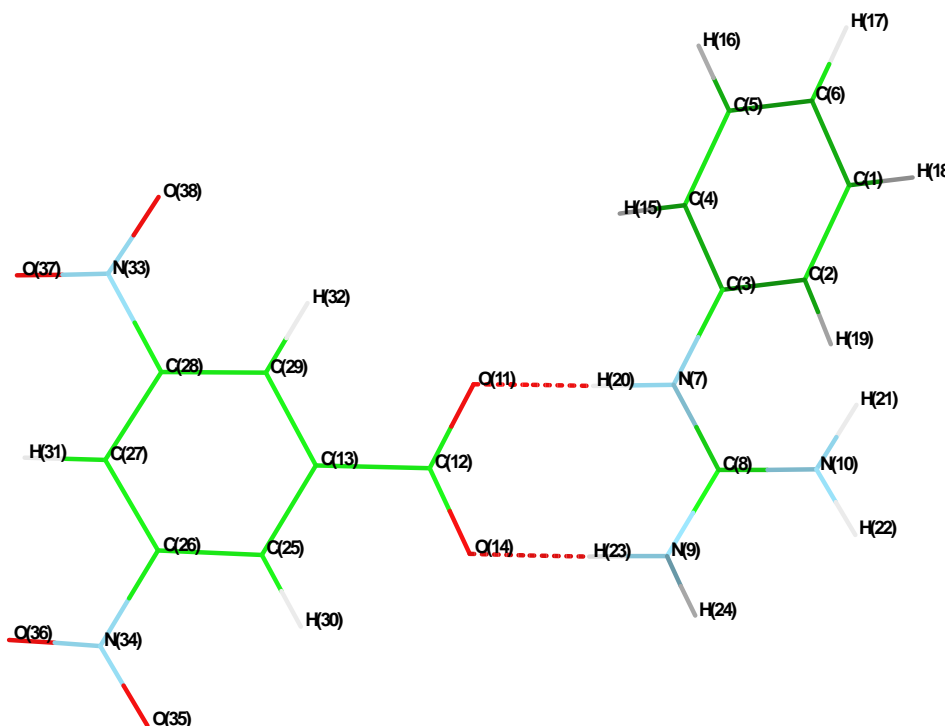
Za modeliranje kompleksa pod utjecajem otapala korišten je PCM model,⁴² otapalo acetonitril te ista DFT metoda i isti osnovni skup kao za plinsku fazu. Za optimizacije geometrije kompleksa u elektronski pobuđenim stanjima u otapalu je korišten manji osnovni skup 6-31+G(d,p). DFT funkcional je nepromijenjen, a korišten je i isti solvacijski model (isto otapalo). Za sve optimirane strukture napravljena je Mullikenova populacijska analiza te su izračunani parcijalni naboji po atomima i funkcionalnim skupinama. Elektronska sprezanja među elektronski pobuđenim stanjima izračunata su korištenjem konfiguracijske interakcije s jednostrukim pobudama: CIS/6-31+G(d,p) metode.⁴³

Svi računi su provedeni pomoću Gaussian 09 programa.⁴⁴ Program Molden⁴⁵ korišten je za vizualizaciju struktura i izradu slika.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. STRUKTURA I ELEKTRONSKA STANJA MOLEKULA 1 I 2 U PLINSKOJ FAZI

Struktura molekule **1** optimirana B3LYP/6-311+G(d,p) metodom u plinskoj fazi u osnovnom stanju prikazana je na slici 7.

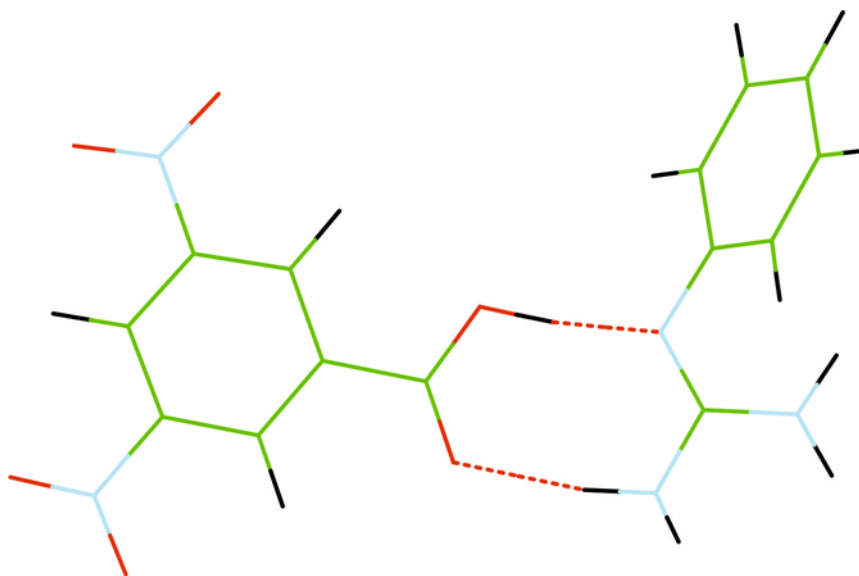


Slika 7. Geometrija molekule **1** u plinskoj fazi u osnovnom stanju optimirana B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

U molekuli **1** u plinskoj fazi u osnovnom stanju atom vodika H(20) vezan je na atom dušika N(7) na gvanidinskoj skupini te je ona pozitivno nabijena. Karboksilna skupina je negativno nabijena te se vodikova veza uspostavlja između kisikovog atoma O(11) i vodikovog atoma iz H(20)-N(7) veze te između kisikovog atoma O(14) i vodikovog atoma iz H(23)-N(9) veze. Interakcija kroz vodikovu vezu potpomognuta je i Coulombovskim djelovanjem među nabojima. Ukupna energija za strukturu molekule **1** iznosi -1266,64924 a.u., a korekcija nulte točke 0,27529 a.u.

Struktura u kojoj je atom vodika H(23) vezan na atom kisika O(14), (**Error! Reference source not found.**), tj u kojoj imamo vodikovu vezu između kisikovog i vodikovog atoma i O(14)-H(23) i imino dušika iz gvanidina N(9) je 2.9 kcal mol⁻¹ (1 kcal mol⁻¹ = 4.184 kJ mol⁻¹)

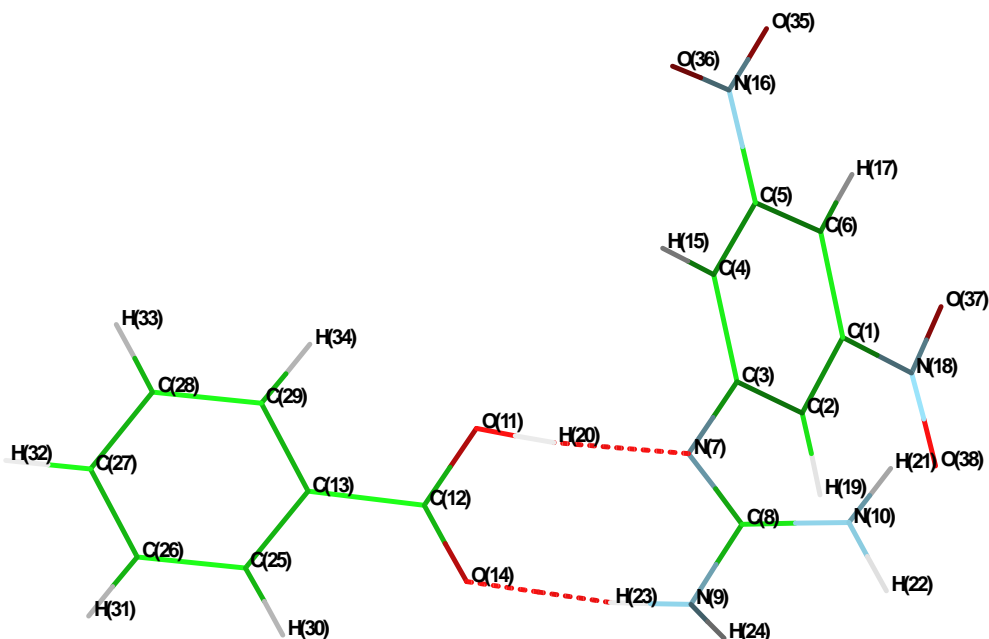
manje stabilna. U tom slučaju nema Coulombskih interakcija jer je sučelje u gvanidinskom mostu neutralno.



Slika 8. Neutralno sučelje molekule **1** u plinskoj fazi u osnovnom stanju optimirano B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Primijećuje se da je u stabilnijoj strukturi molekule **1** solni most samo približno planaran. Primjerice C(12)-O(11)-N(7)-C(8) diedarski kut iznosi $-18,0^\circ$. Također, 3,5-dinitrofenilna skupina u ravnini je sa solnim mostom što se može iščitati iz vrijednosti diedarskog kuta C(25)-C(13)-C(12)-O(14) od $0,1^\circ$. S druge strane solnog mosta fenilna skupina zarotirana je oko N(7)-C(3) veze za $52,6^\circ$ u odnosu na ravninu gvanidinske skupine. Atom C(8) kao ni gvanidinski dušici N(7), N(9) i N(10) nisu značajnije piramidalizirani.

Struktura molekule **2** optimirana B3LYP/6-311+G(d,p) metodom u plinskoj fazi u osnovnom stanju prikazana je na slici 9.

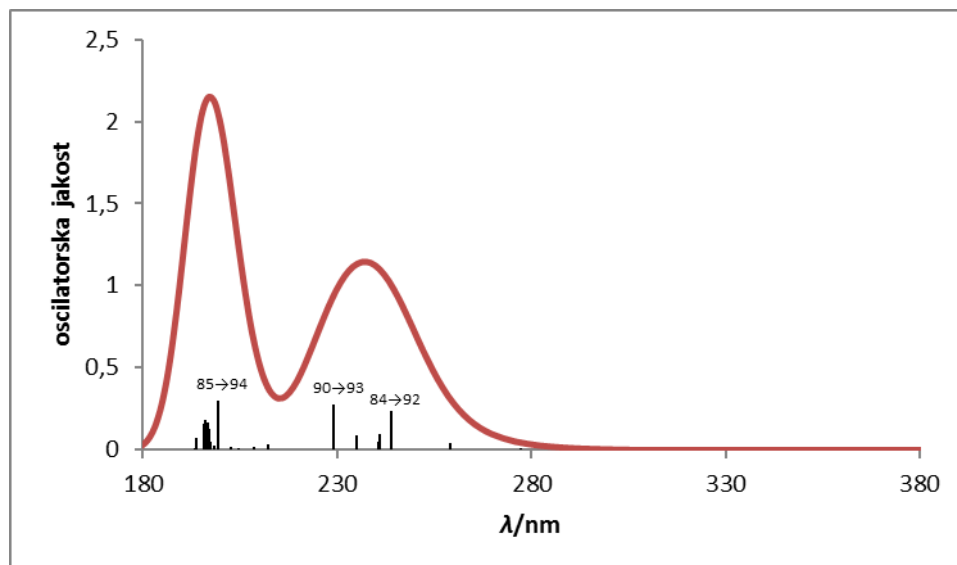


Slika 9. Geometrija molekule **2** u plinskoj fazi u osnovnom stanju optimirana B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Kod strukture **2** zamijenjena je orijentacija solnog mosta u odnosu na molekulu **1** tj. kompleks je generiran između 3,5-dinitrobenzojeve kiseline i nesupstituiranog fenilguanidina. Ta promjena je uzrokovala promjenu tipa sučelja unutar solnog mosta. Konkretno u molekuli **2** u plinskoj fazi atom vodika H(20) vezan na kisikov atom O(11) na karboksilatnoj skupini te je sučelje u solnom mostu neutralno. Vodikova veza uspostavlja se između kisikovog i vodikovog atoma O(11)-H(20) i dušikovog atoma N(7) te između kisikovog atoma O(14) i vodikovog i dušikovog atoma H(23)-N(9). Slično kao i kod molekule **1**, aromatski prsten iz 3,5-dinitrofenilne skupine u ravnini je sa solnim mostom (C(25)-C(13)-C(12)-O(14) iznosi $0,0^\circ$), dok je fenilna skupina zarotirana u odnosu na solni most (C(2)-C(3)-N(7)-C(8) iznosi $55,1^\circ$).

Ukupna energija za strukturu molekule **2** iznosi -1266,64835 a.u., a korekcija nulte točke 0,27668 a.u. Pri pokušaju optimizacije kompleksa **2** s ionskim sučeljem tijekom optimizacije dolazi do spontanog preskoka protona H(20) sa N(7) iz gvanidinske skupine na O(11) iz karboksilatne skupine i nastajanja neutralnog sučelja u solnom mostu.

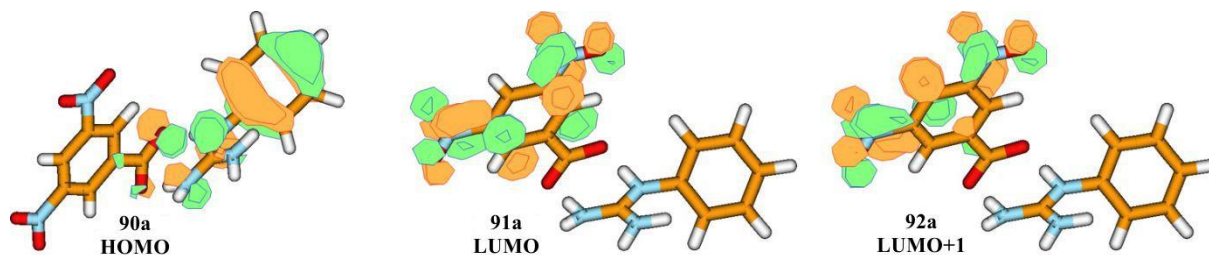
Nadalje, izračunate su pobudne energije i oscilatorske jakosti za 40 elektronskih singletnih stanja najnižih energija molekula **1** i **2** u plinskoj fazi. Na temelju tih podataka simuliran je apsorpcijski UV/vis spektar jednostavnom konvolucijom korištenjem gausovih funkcija.⁴⁶ Rezultati za molekulu **1** su prikazani na slici 10. i u Tablica D. u dodatku.



Slika 10. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **1** u plinskoj fazi. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunate su TD-CAM-B3LYP metodom.

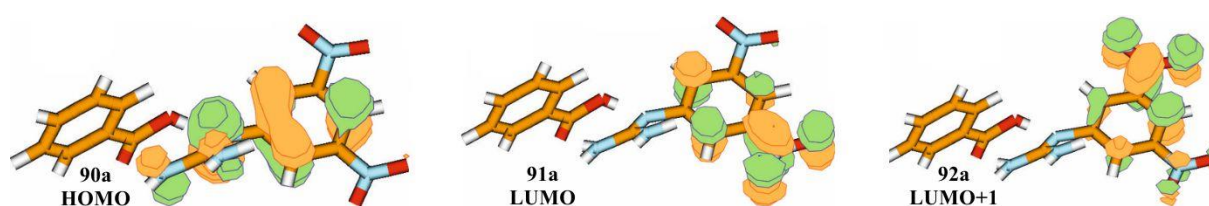
Prvo i drugo elektronski pobuđeno stanje kompleksa **1** su degenerirana tj. imaju jednaku pobudnu energiju 3,85 eV (322 nm). Za oba dva stanja izračunana je oscilatorska jakost $f = 0,000$ što je u skladu s asignacijom. Naime oba stanja možemo opisati kao n,π^* stanja lokalizirana na 3,5-dinitrofenilnoj skupini. Nadalje, simulirani elektronski apsorpcijski UV/Vis spektar karakteriziraju dvije apsorpcijske vrpce. Jedna vrpca može se očekivati između 220 i 260 nm jer se u tom području nalaze dva π,π^* pobuđena stanja lokalizirana na dinitrofenilnoj skupini za koja je izračunata značajna oscilatorska jakost ($E_{\text{exc}} = 5,08$ eV, $f = 0,230$ i $E_{\text{exc}} = 5,15$ eV, $f = 0,117$) te π,π^* pobuđeno stanje najniže energije lokalizirano na fenilgvanidinu ($E_{\text{exc}} = 5,39$ eV, $f = 0,341$). Računi predviđaju da druga apsorpcijska vrpca ima maksimum pri 196 nm, a posljedica je to apsorpcije zbog prijelaza molekule **1** iz osnovnog stanja u pet elektronski pobuđenih stanja (S₃₂, S₃₅-S₃₈) s pobudnim energijama 6,22, 6,30, 6,31, 6,33 i 6,34 eV. Svih tih pet stanja ima oscilatorsku jakost veću od 0,1.

S obzirom da je HOMO orbitala (90a) lokalizirana na fenilgvanidinskom dijelu kompleksa **1**, a da su LUMO (91a) i LUMO+1 (92a) orbitale obje lokalizirane na 3,5-dinitrofenilnoj skupini (**Error! Reference source not found.**) šesnaesto i devetnaesto elektronski pobuđeno stanje možemo okarakterizirati kao pobuđeno stanje s prijenosom elektrona (CT stanje). Pobudna energija iznosi 5,29 eV odnosno 5,53 eV.



Slika 11. HOMO, LUMO i LUMO+1 orbitale molekule 1.

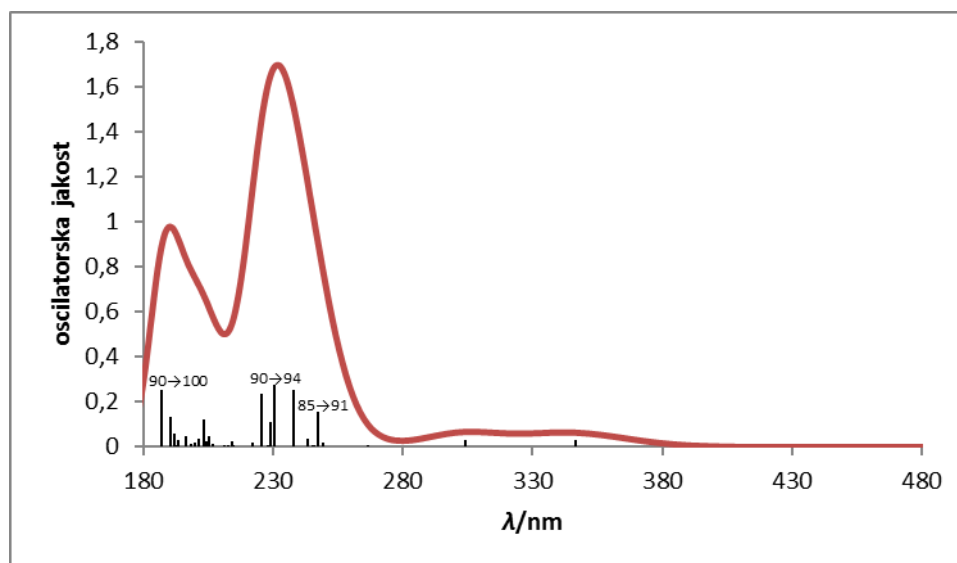
U molekuli **2** HOMO, LUMO i LUMO+1 orbitale (Slika 12.) uglavnom su lokalizirane na dinitrofenilgvanidinu.



Slika 12. HOMO, LUMO i LUMO+1 orbitala molekule 2.

Stoga pobuđeno stanje najniže energije u kompleksu **2** konfiguracije 90a-91a (pobuda elektrona iz HOMO u LUMO orbitalu) možemo opisati kao lokalno π, π^* stanje. Odgovara najnižem pobuđenom stanju fenilgvanidina (36a-38a) odnosno simetrijski zabranjenom najnižem π, π^* stanju u benzenu. Za razliku od benzena, zbog supstitucije gvanidinskom skupinom i kompleksiranja s 3,4-dinitrobenzojevom kiselinom prijelaz iz osnovnog u prvo pobuđeno stanje u molekuli **2** ima malu oscilatorsku jakost $f = 0,030$. Odgovarajući prijelaz u benzenu je simetrijski zabranjen. Sličnu oscilatorsku jakost ima i S_4 elektronsko stanje (pobuda elektrona iz HOMO u LUMO+1 orbitalu).

Značajnija apsorpcija u elektronskom apsorpcijskom spektru (Slika 13.) očekuje se zbog prijelaza molekule **2** iz osnovnog u S_9 , S_{14} , S_{15} pobuđena stanja.



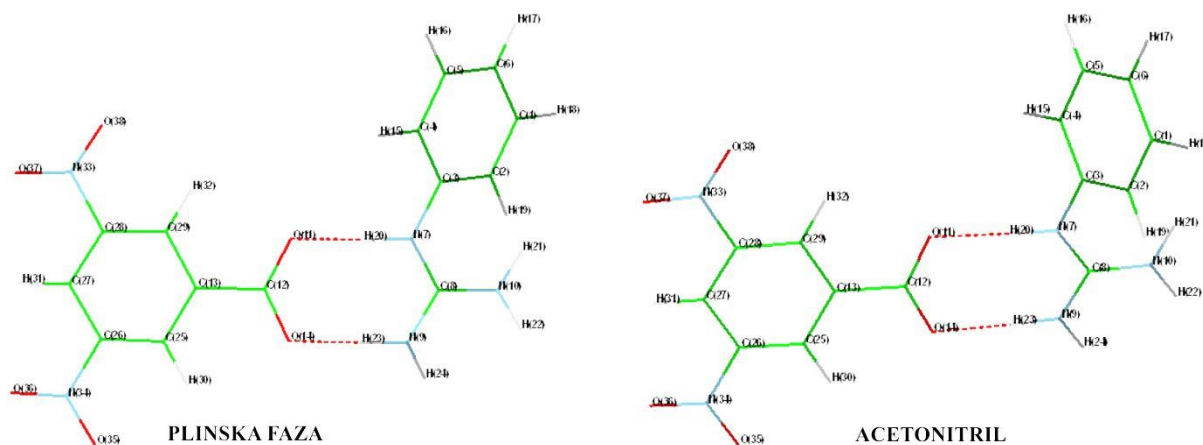
Slika 13. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule 2 u plinskoj fazi. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

To su π, π^* stanja lokalizirana na 3,5-dinitrofenil gvanidinu. Njihove pobudne energije iznose 5,02, 5,21 i 5,38 eV, a oscilatorske jakosti su veće od 0,15. Za pobuđeno stanje S_{19} izračunata je slična oscilatorska jakost 0,235. Za razliku od S_9 , S_{14} i S_{15} stanja, S_{19} je lokalizirano s druge strane kompleksa na benzojevoj kiselini.

4.2. UTJECAJ OTAPALA NA GEOMETRIJU I SPEKTAR MOLEKULA 1 I 2

4.2.1. MOLEKULA 1

Struktura molekule **1** u osnovnom stanju reoptimirana je u acetonitrilu korištenjem PCM metode (Slika 14.).



Slika 14. Usporedba geometrije molekule **1** u plinskoj fazi i u acetonitrilu u osnovnom stanju.

Uspoređeni su odabrani geometrijski parametri (Tablica 1.) i diedarski kutovi (Tablica 2.) molekule **1** u plinskoj fazi i u acetonitrilu. Geometrijski parametri molekule **1** u acetonitrilu se ne mijenjaju bitno u odnosu na plinsku fazu. Također se ne mijenja ni preferirani položaj protona u solnom mostu.

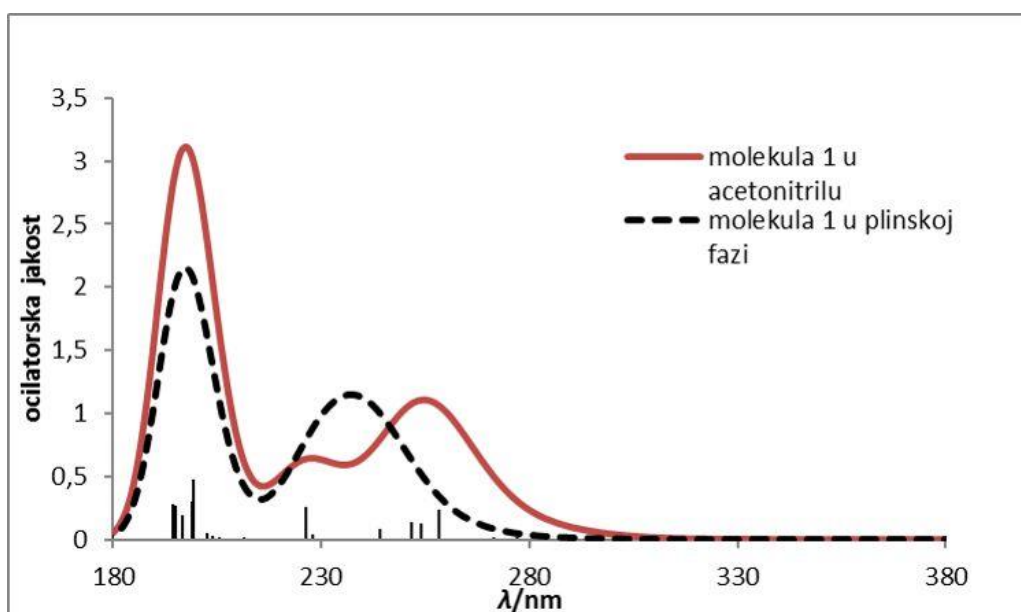
Tablica 1 Usporedba odabranih geometrijskih parametara molekule **1** u plinskoj fazi i u acetonitrilu optimiranih B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Udaljenosti / Å	plinska faza	acetonitril
C(12)-O(11)	1,260	1,258
C(12)-O(14)	1,257	1,257
C(8)-N(7)	1,333	1,340
C(8)-N(9)	1,329	1,333
N(9)-H(23)	1,063	1,038
N(7)-H(20)	1,067	1,044
N(9)-O(14)	2,665	2,786
N(7)-O(11)	2,661	2,767
O(14)-H(23)	1,602	1,748
O(11)-H(20)	1,594	1,723

Tablica 2. Usporedba odabranih diedarskih kutova molekule **1** u plinskoj fazi i u acetonitrilu optimiranih B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Diedarski kutovi/°	plinska faza	acetonitril
C(3)-N(7)-C(8)-N(10)	0,0	4,7
C(25)-C(13)-C(12)-O(14)	0,1	0,8
C(4)-C(3)-N(7)-H(20)	39,6	50,1
C(2)-C(3)-N(7)-C(8)	52,6	58,1
C(12)-O(11)-N(7)-C(8)	-18,0	-17,0
C(8)-N(7)-O(11)-C(12)	-18,0	-11,1
N(7)-C(8)-N(9)-N(10)	178,8	179,7

Apsorpcijski spektar molekule **1** u acetonitrilu uspoređen je s apsorpcijskim spektrom molekule **1** u plinskoj fazi na slici 15.



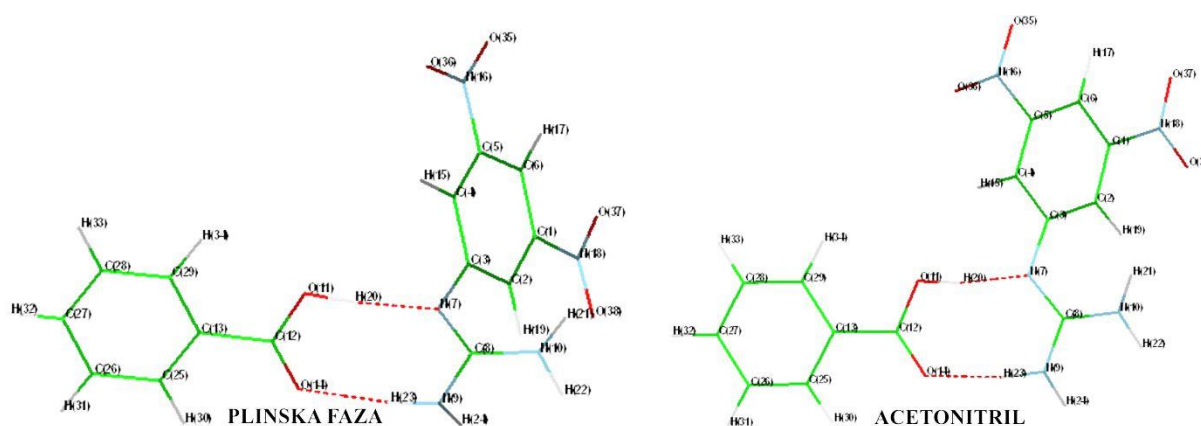
Slika 15. Usporedba apsorpcijskog spektra molekule **1** u plinskoj fazi i otapalu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Pobudna energija prvog pobuđenog stanja molekule **1** u acetonitrilu ostaje gotovo ne promijenjena, $\Delta E_{\text{exc}} = 0,02$ eV, u odnosu na plinsku fazu. Apsorpcijska vrpca s maksimumom 236 nm u plinskoj fazi pomiče se prema nižim energijama (većim valnim duljinama) u acetonitrilu – batokromni pomak. Posljedica je to promjene pobudne energije π, π^* stanja lokaliziranih na 3,5-dinitrofenilnoj skupini. Ona su 0,2-0,3 eV stabilnija zbog otapala. Energija pobuđenog stanja lokaliziranog na fenilgvanidinu neznatno se mijenja $\Delta E_{\text{exc}} = 0,09$ eV. To rezultira nastajanjem novog apsorpcijskog maksimuma na 227 nm u simuliranom apsorpcijskom spektru. Računi ne predviđaju promjenu položaja apsorpcijske vrpce na 197 nm.

Najveća promjena E_{exc} primijećena je za CT stanja. Stabilizacija iznosi 0,81 odnosno 0,88 eV za prvo i drugo CT stanje.

4.2.2. MOLEKULA 2

Utjecaj otapala na strukturu i elektronski apsorpcijski spektar molekule **2** također je modeliran korištenjem PCM metode i acetonitrila kao otapala. (Slika 16.)



Slika 16. Usporedba geometrije molekule **2** u plinskoj fazi i u acetonitrilu u osnovnom stanju.

Uspoređeni su odabrani geometrijski parametri (Tablica 3.) i diedarski kutovi (Tablica 4.) molekule **2** u plinskoj fazi i u acetonitrilu. Kao i kod molekule **1** niti u slučaju molekule **2** nema značajnijih promjena geometrije pod utjecajem otapala. Najviše se mijenjaju udaljenosti između N(7) i O(11) atoma odnosno O(11) i H(20) atoma unutar solnog mosta. Dolazi do produljenja O(11)-H(20) veze za 0,03 Å dok se N(7)-O(11) udaljenost skraćuje za 0,10 Å.

Tablica 3. Usporedba odabranih geometrijskih parametara molekule **2** u plinskoj fazi i u acetonitrilu.

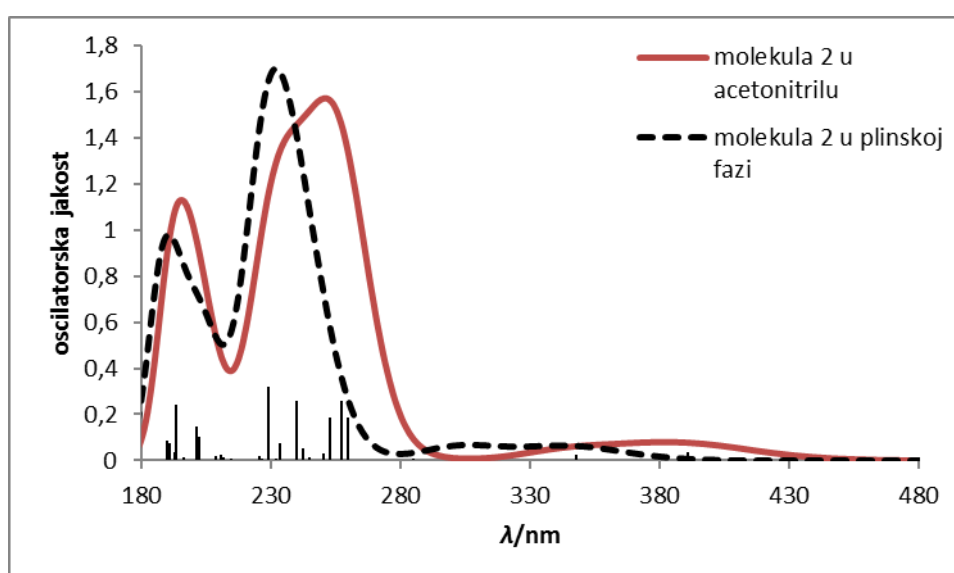
molekula 2	plinska faza/Å	acetonitrile/Å
C(12)-O(11)	1,327	1,316
C(12)-O(14)	1,226	1,228
C(8)-N(7)	1,309	1,319
C(8)-N(9)	1,355	1,346
N(9)-H(23)	1,726	1,022
N(7)-H(20)	1,025	1,596
N(9)-O(14)	2,873	2,876
N(7)-O(11)	2,730	2,626
O(14)-H(23)	1,853	1,860
O(11)-H(20)	1,009	1,037

Tablica 4. Usporedba odabranih diedarskih kutova molekule 2 u plinskoj fazi i u acetonitrilu.

molekula 2	plinska faza/°	acetonitril/°
C(3)-N(7)-C(8)-N(10)	15,3	12,0
C(25)-C(13)-C(12)-O(14)	0,0	1,1
C(4)-C(3)-N(7)-H(20)	51,1	48,3
C(2)-C(3)-N(7)-C(8)	55,1	50,2
C(12)-O(11)-N(7)-C(8)	-10,9	-9,5
C(12)-O(14)-N(9)-C(8)	-1,3	-0,9

Također nije došlo do značajnije promjene u zakrenutosti aromatskih prstenova u odnosu na ravninu solnog mosta. Najizraženija promjena zabilježena je za rotaciju 3,5-dinitrofenilne skupine u odnosu na gvanidinsku i to za samo 5°.

Apsorpcijski spektar molekule 2 u acetonitrilu uspoređen je s apsorpcijskim spektrom molekule 2 u plinskoj fazi (Slika 17.).



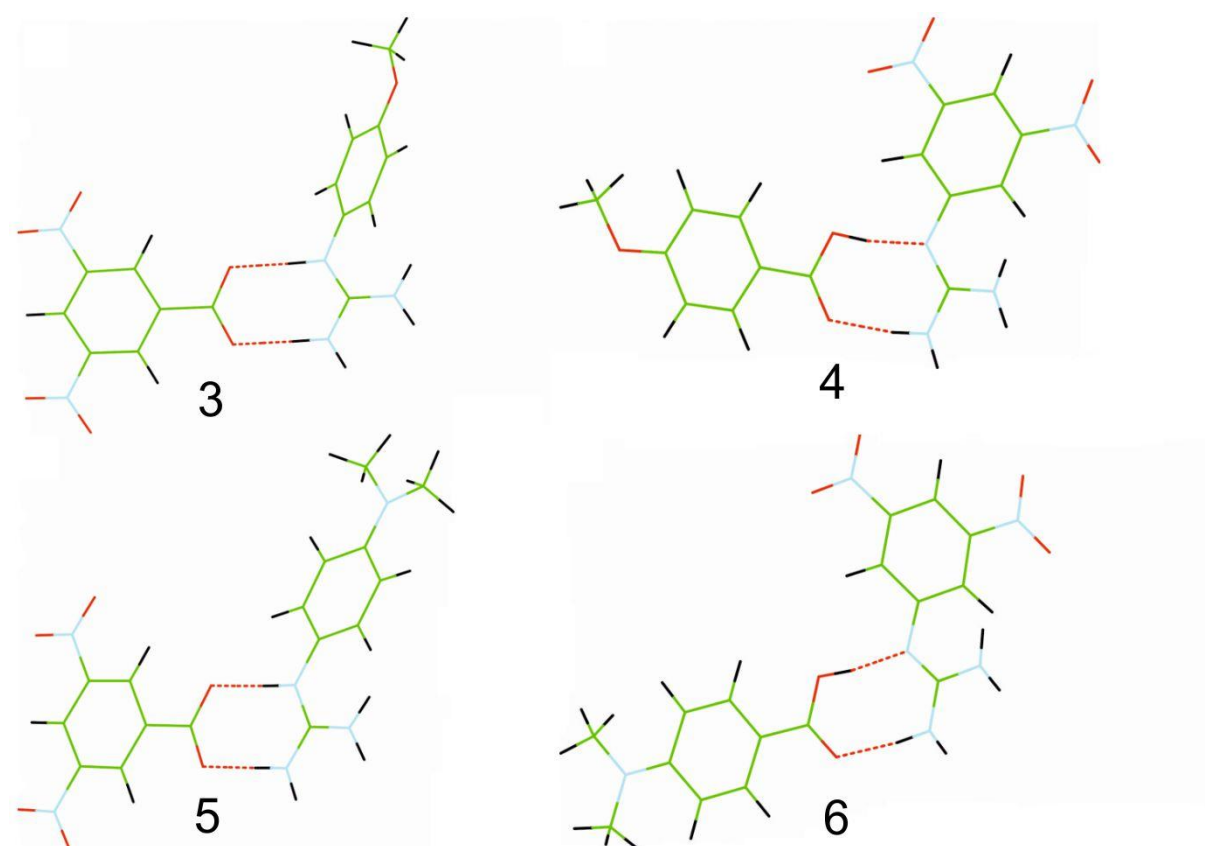
Slika 17. Usporedba apsorpcijskog spektra molekule 2 u plinskoj fazi i otapalu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metodom.

Pobudne energije svih π, π^* stanja lokaliziranih na 3,5-dinitrofenilgvanidinu (S_1, S_2, S_8, S_9 i S_{16}) su smanjene u prosjeku za 0,35 eV. Pobudne energija π, π^* stanja lokaliziranih na benzojevoj kiselini mijenjaju se u znatno manjoj mjeri. S_{20} se stabilizira za 0,08 eV, a S_{37} za 0,10 eV u odnosu na odgovarajuća stanja u plinskoj fazi. Maksimumi obje vrpce pomiču se prema većim valnim duljinama. Apsorpcijska vrpca između 230 i 280 nm je u odnosu na plinsku fazu proširena. Energija CT stanja je nepromijenjena, primjerice 5,01, 5,02 eV u acetonitrilu dok je u plinskoj fazi 5,04, 5,05 eV.

4.3. UVOĐENJE ELEKTRON DONORSKIH SUPSTITUENATA

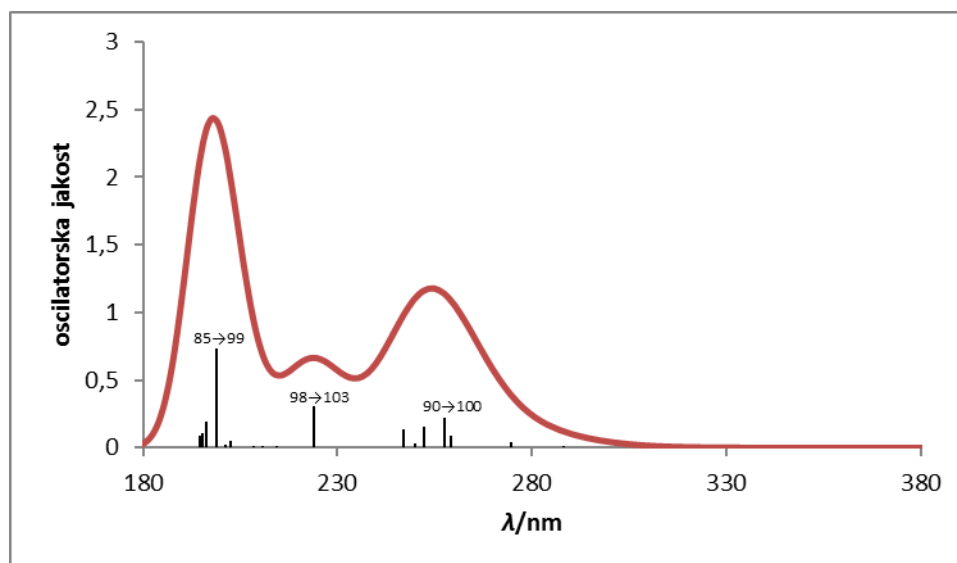
U molekulama **3** i **5** fenilna skupina na gvanidinskom dijelu kompleksa supstituirana je u para položaju s metoksi odnosno dimetilamino skupinom. Isto tako fenilna skupina u kompleksu **2** supstituirana je istim funkcionalnim skupinama (modelne molekule **4** i **6**). Za razliku od elektron akceptorskih nitro skupina, ovdje uvedene metoksi i dimetilamino skupine su elektron donirajuće te se očekuje takozvani „push-pull“ efekt i dodatna stabilizacija CT stanja.

Geometrije kompleksa **3**, **4**, **5** i **6** su optimirane u acetonitrilu u osnovnom stanju. Optimirane strukture su prikazane na slici 18, a jasno se vidi da u svim slučajevima ne dolazi do promjene preferiranog položaja protona u solnom mostu.



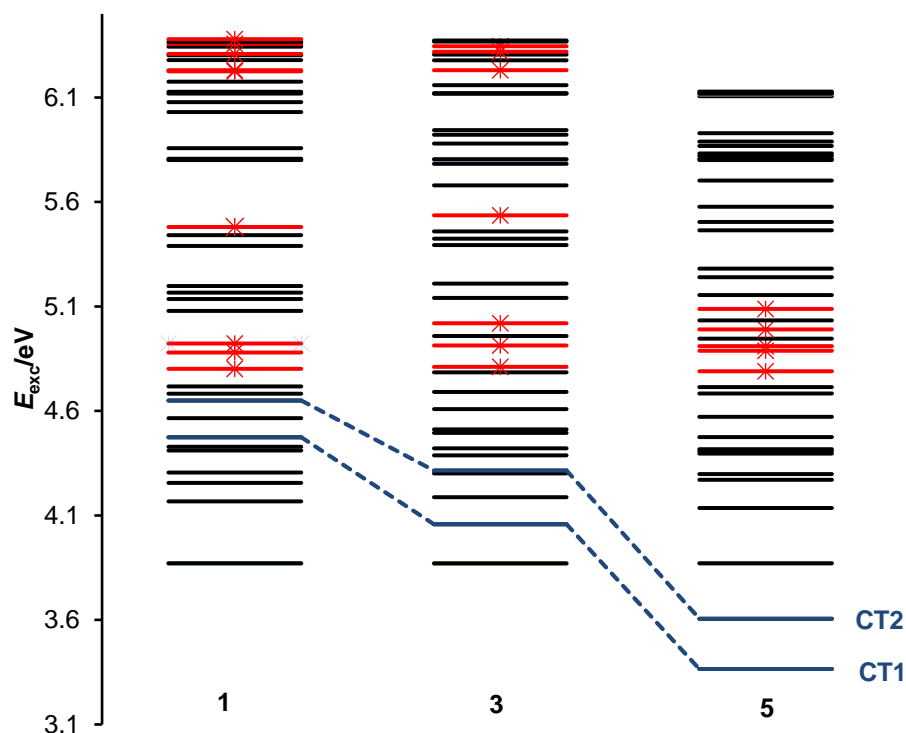
Slika 18. Optimirane strukture kompleksa **3**, **4**, **5** i **6** u acetonitrilu korištenjem B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

Uvođenje metoksi skupine na fenilni aromatski prsten u molekuli **3** nije znatno utjecalo na izgled simuliranog apsorpcijskog spektra (Slika 19.) u odnosu na molekulu **1**.



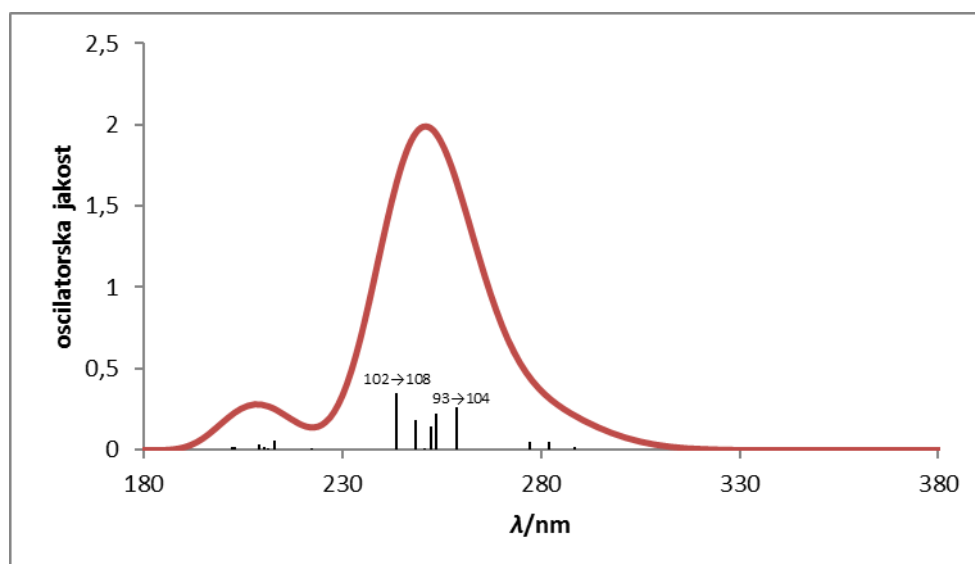
Slika 19. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **3** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

Napominjemo da su uspoređivani spektri dobiveni iz računa u kojima je kao otapalo uključen acetonitril. Vide se tri karakteristične vrpce: najvećeg intenziteta u području od 183 do 213 nm, najmanjeg intenziteta između 216 i 235 nm te treća vrpca s maksimumom pri 255 nm. Pobudne energije lokalno pobuđenih stanja na dinitrobenzojevoj kiselini S_{14} i S_{15} mijenjaju se neznatno – stabiliziraju se za 0,01 eV u odnosu na isto elektronsko stanje u molekuli **1**. Pobudna energija S_{34} stanja s izrazito velikom izračunatom oscilatorskom jakošću ostaje nepromijenjena. Srednja vrpca pri 225 nm posljedica je pobude na fenilgvanidinskom dijelu kompleksa, a pobudna energija S_{23} stanja (lokalno pobuđeno π, π^* stanje na metoksifenilgvanidinu s $f = 0,310$) pomaknuta je samo 0,05 eV prema većim vrijednostima u odnosu na nesupstituirani kompleks. Najveća promjena pobudnih energija uvođenjem metoksi skupine zabilježena je za stanja s prijenosom elektrona s fenilgvanidinskog dijela kompleksa na dinitrobenzojevu kiselinu. Primjerice CT stanje najniže energije (HOMO-LUMO pobuda, CT1) se stabilizira za 0,42 eV, a CT stanje u kome dolazi do prijenosa elektrona iz HOMO u LUMO+1 orbitalu (CT2 stanje) se stabilizira za 0,33 eV u odnosu na molekulu **1** (Slika 20.).



Slika 20. Usporedba vertikalnih pobudnih energija (E_{exc}/eV) elektronskih stanja u molekulama **1**, **3** i **5**. Stanja s oscilatorskom jakošću većom od 0,1 označena su crvenom bojom i sa *, a CT stanja najniže energije CT1 (HOMO-LUMO) i CT2 (HOMO-LUMO+1) su naznačena plavom bojom.

Za razliku od uvođenja metoksi skupine, uvođenje dimetilamino skupine na fenilgvanidinskoj strani kompleksa značajno mijenja simulirani apsorpcijski spektar. (Slika 21.)

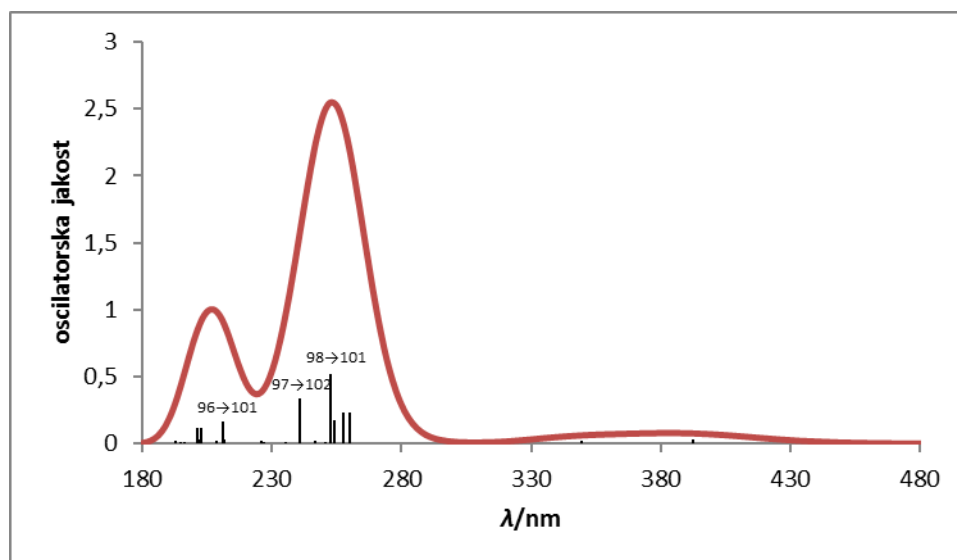


Slika 21. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **5** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

Spektrom dominira jedna široka i intenzivna vrpca u području od 230 do 280 nm. Apsorpcija u tom području posljedica je prijelaza molekule **5** iz osnovnog u nekoliko lokalno pobuđenih stanja S_{15} , S_{16} , S_{17} , S_{19} i S_{21} . Izračunate oscilatorske jakosti tih pobuđenih stanja iznose od 0,18 eV za S_{19} pa do 0,35 eV za S_{21} . Stanja S_{15} , S_{17} i S_{19} su π,π^* stanja lokalizirana na dinitrobenzojevoj kiselini. Njihova pobudna energija se ne mijenja značajno u odnosu na odgovarajuća stanja u molekulama **1** i **3**. Pobuđena stanja S_{16} i S_{21} s pobudnim energijama 4,89 i 5,09 eV su lokalizirana na dimetilaminofenilgvanidinu. Pobudna energija odgovarajućeg stanja u molekulama **1** i **3** imaju izračunatu pobudnu energiju 5,48 odnosno 5,05 eV te se može zaključiti da je utjecaj dimetilamino skupine u tom slučaju najizraženiji. S obzirom da dolazi do značajne stabilizacije π,π^* stanja na gvanidinskom dijelu molekule koje je oko 0,5 eV te se apsorpcijska vrpca pomiče prema većim valnim duljinama i preklapa s apsorpcijskom vrpcom dinitrobenzojeve kiseline.

Posebno značajno je u ovome slučaju primijetiti da pobudna energija prvog i drugog CT stanja (HOMO-LUMO i HOMO-LUMO+1 pobude) iznose 3,37 i 3,61 eV (Slika 20.). Oba stanja su značajno stabilizirana u odnosu na kompleks nesupstituiranog fenilgvanidina s benzojevom kiselinom **1**. Primjerice pobudna energija CT1 stanja u kompleksu **5** je za 1,1 eV manja od odgovarajuće pobudne energije u molekuli **1**. S obzirom da je CT1 stanje elektronski pobuđeno stanje najniže energije, molekula **5** je dobar kandidat za spontani fotoinducirani prijenos elektrona s donorske na akceptorsku podjedinicu. No, prije no što pristupimo optimizaciji te molekule u CT1 stanju, kao i u lokalno pobuđenom π,π^* stanju na donorskom dijelu molekule najniže energije, analizirati će se utjecaj elektrona donorskih skupina na simulirane apsorpcijske spektre u seriji molekula **2**, **4** i **6** kod kojih je solni most postavljen tako da je donorska komponenta vezana na karboksilatnoj strani, a dinitrofenilna skupina na gvanidinskoj strani solnog mosta.

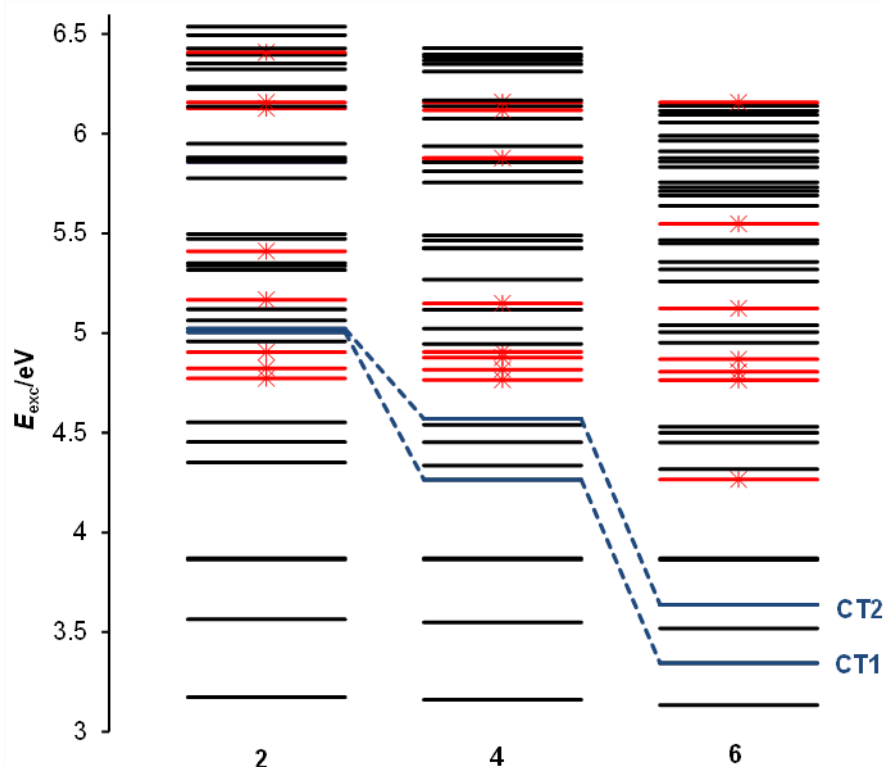
Kao i kod molekule **3**, uvođenje metoksi skupine na fenilni aromatski prsten u molekuli **4** nije znatno utjecalo na izgled simuliranog apsorpcijskog spektra (Slika 22.) u odnosu na molekulu **2**.



Slika 22. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **4** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

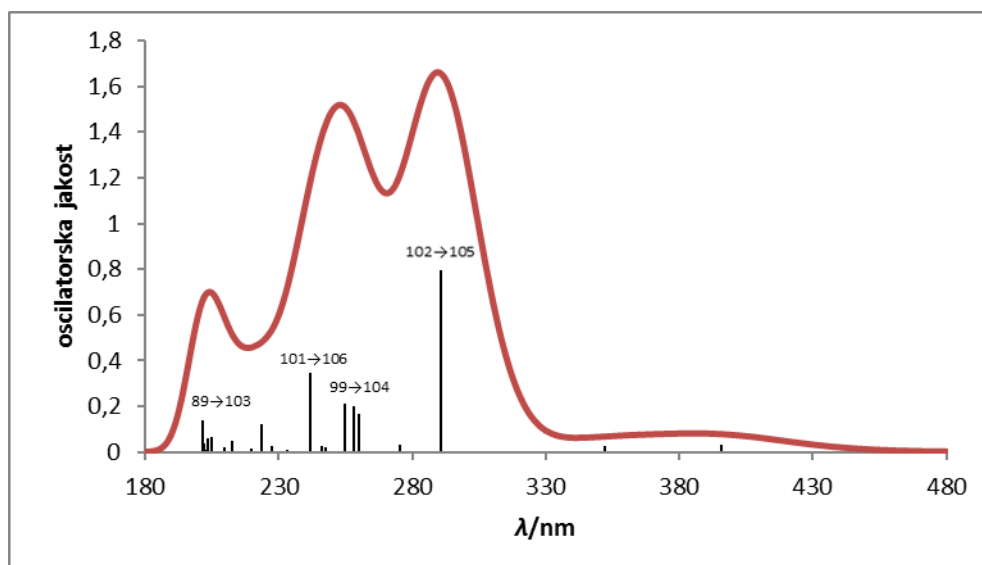
Vide se dvije karakteristične vrpce. Vrpca manjeg intenziteta s maksimumom na 206 nm i vrpca većeg intenziteta s maksimumom na 252 nm. U području između 330 nm i 430 nm proteže se jedna vrlo široka vrpca vrlo malog intenziteta – apsorpcija na dinitrofenilgvanidinu. Maksimum kod 206 nm je u odnosu na odgovarajući maksimum u spektru molekule **2** pomaknut prema većim valnim duljinama za samo 10 nm, a vrpca pri 252 nm je vidljivo sužena. Posljedica je to smanjenja pobudnih energija za lokalno pobuđena stanja na benzojevoj kiselini koja se uvođenjem metoksi skupine smanjuju za oko 0,5 eV (S_{20} u molekuli **2** u odnosu na S_{13} u molekuli **4** i S_{37} u molekuli **2** u odnosu na S_{27} i molekuli **4**).

Iako ih se ne vidi u apsorpcijskom spektru zbog male oscilatorske jakosti, pobudne energije CT stanja također su podložne promjeni prilikom uvođenja metkoksi skupine u para položaju benzojeve kiseline. Pobudna energija CT1 stanja (S_5 , HOMO-LUMO prijelaz) u molekuli **4** iznosi 4,27 eV, a pobudna energija CT2 stanja (S_9 , HOMO-LUMO+1 prijelaz) je 4,57 eV. Usporedbom s odgovarajućim stanjima u molekuli **2** može se odrediti njihova stabilizacija (S_{12} i S_{13} u molekuli **2**) u iznosu od 0,74 odnosno 0,45 eV. Tako da su u slučaju molekule **4** oba promatrana CT stanja niže energije od lokalno pobuđenih stanja na donorskom dijelu kompleksa (Slika 23.).



Slika 23. Usporedba vertikalnih pobudnih energija (E_{exc}/eV) elektronskih stanja u molekulama **2**, **4** i **6**. Stanja s oscilatorskom jakošću većom od 0.1 označena su crvenom bojom i sa *, a CT stanja najniže energije CT1 (HOMO-LUMO) i CT2 (HOMO-LUMO+1) su naznačena plavom bojom.

Dimetilamino skupina na aromatskom prstenu benzojeve kiseline utječe na pobudnu energije lokalno pobuđenih stanja na benzojevoj kiselinu u kompleksu **6** više no što je metoksi skupina utjecala na pobudnu energiju odgovarajućih stanja u kompleksu **4**. Kod molekule **6** pobudna energija S_7 stanja iznosi 4,27 eV i 1,14 eV je manja od odgovarajuće pobudne energije u molekuli **2** (S_{20} , 5,41 eV). Pobudna energija stanja S_{24} u kompleksu **6** je 0,86 eV manja od odgovarajućeg elektronskog stanja S_{37} u molekuli **2**. S druge strane kod energija π, π^* stanja lokaliziranih na dinitrofenilgvanidinskom dijelu kompleksa ne dolazi do značajnije promjene isto kao i kod molekule **4**. Primjerice stanja S_{12} , S_{13} i S_{14} se stabiliziraju samo neznatno za 0,01, 0,2 odnosno 0,04 eV. Zbog toga kod simuliranog spektra molekule **6** (Slika 24.) u području između 218 i 341 nm imamo dvije vrpce koje se djelomično preklapaju.



Slika 24. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **6** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

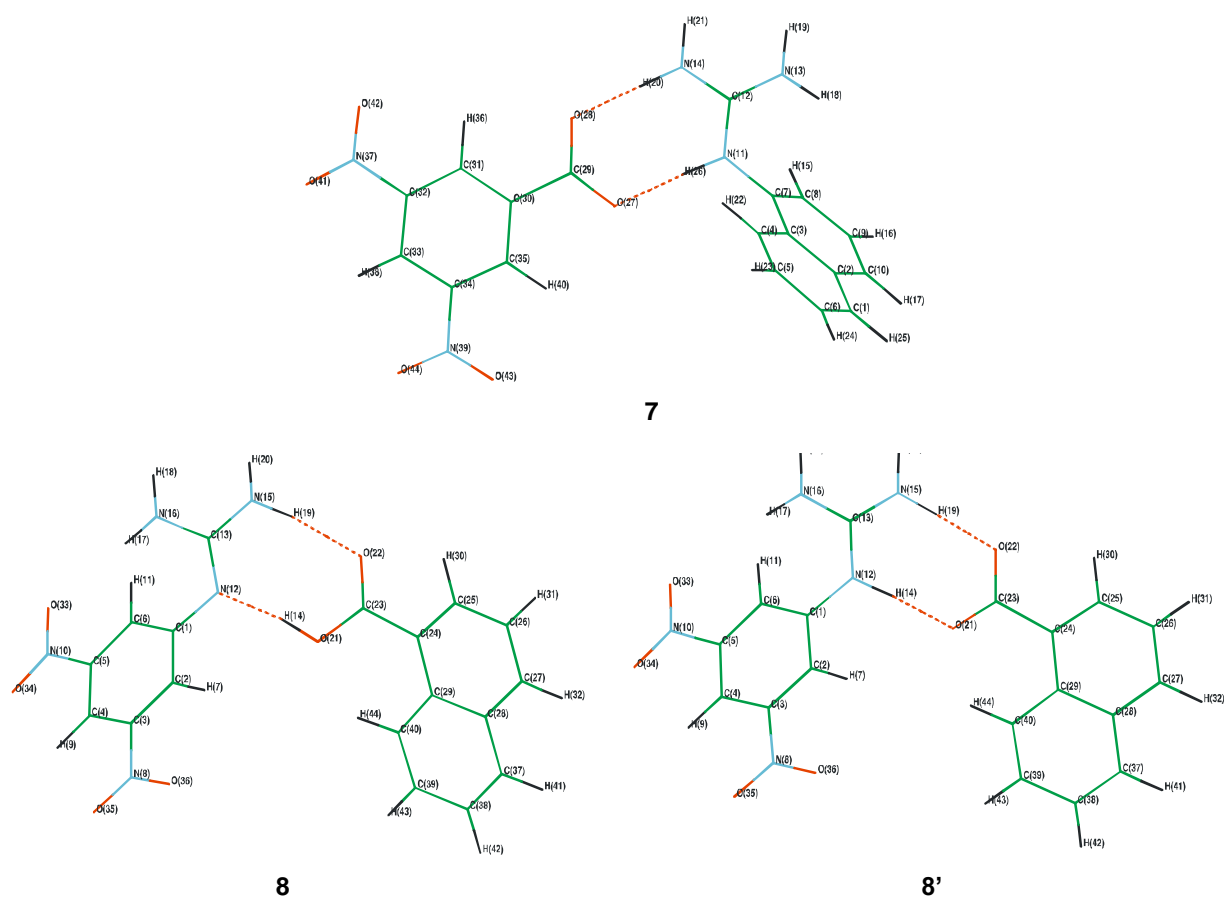
Za maksimum pri 289 nm odgovoran je prijelaz molekule iz osnovnog u lokalno pobuđeno stanje na dimetilaminobenzojevoj kiselini. Za vrpcu s maksimumom pri 254 nm sačinjavaju prijelazi lokalizirani na oba kraja kompleksa i na dimetilamino-benzojevoj kiselini i na dinitrofenilgvanidinu. Pobudne energije CT1 i CT2 stanja u kompleksu **6** iznose 3,35 i 3,64 eV što znači da su ta stanja izrazito stabilizirana uvođenjem dimetilamino funkcionalne skupine. U odnosu na kompleks **2** bez donorske skupine ta stabilizacija iznosi čak 1,70 eV za CT1 i 1,41 eV za CT2. Bez obzira na tako veliku stabilizaciju CT1 i CT2 stanja, elektronsko stanje s najnižom energijom je HOMO-1 – LUMO prijelaz, tj π, π^* stanje lokalizirano na dinitrofenilgvanidinu (S_1 , $E_{exc}=3,13$ eV, $f=0,035$) (Slika 23.).

Na kraju možemo zaključiti da elektron donorske skupine stabiliziraju CT stanja i unutar serije molekula **1**, **3**, **5** i unutar serije molekula **2**, **4**, **6**, tj. neovisno o orijentaciji solnog mosta. Također utjecaj dimetilamino skupine na CT stanja je značajniji od utjecaja metoksi skupine. Naime dimetilamino skupina ima veće π -elektron donorske sposobnosti od metoksi skupine. Taftovi polarizacijski σ_α i rezonancijski σ_{R+} parametri koji opisuju djelovanje skupina na π elektronski sustav aromatskog prstena su za dimetilamino skupinu veći nego za metoksi skupinu (-0,44 i -0,64 u odnosu na -0,17 i -0,42).⁴⁷

4.4. UTJECAJ ZAMJENE FENILNE SKUPINE NAFTALENSKOM

Zamjenom fenilne skupine naftalenskom u kompleksima **7** i **8** željeli smo ispitati utjecaj proširenja aromatskog sustava na donorskom dijelu molekule na međuodnos pobudnih energija za lokalno pobuđena i CT stanja. Osim toga za molekulu **7** u kojoj je fenilguanidin zamijenjen s naftilguanidinom izmjeren je apsorpcijski spektar te ga možemo usporediti s računskom simulacijom.

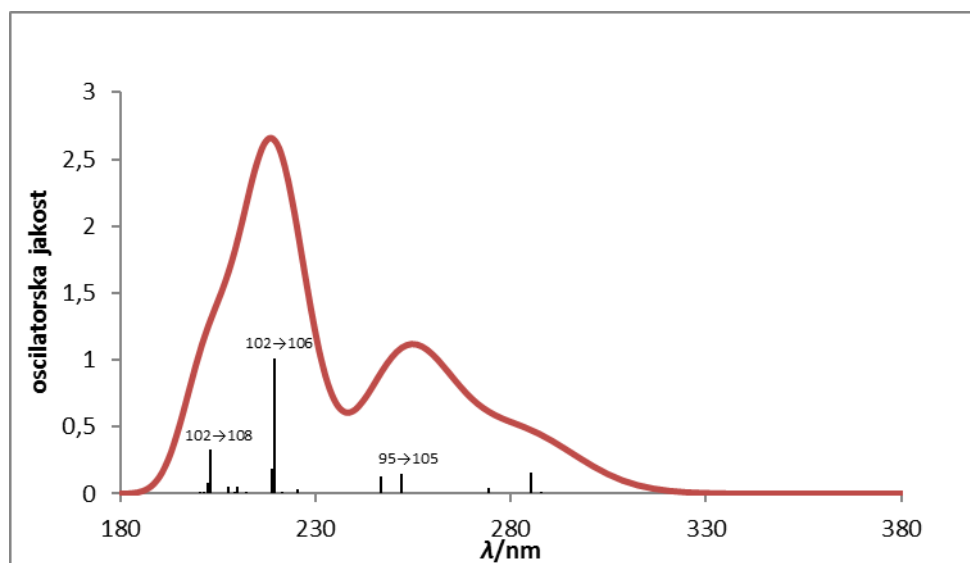
Geometrije kompleksa **7** i **8** su optimirane u acetonitrilu u osnovnom stanju. (Slika 25.)



Slika 25 Optimirane strukture kompleksa **7**, **8** i **8'** u acetonitrilu dobivene metodom.

Strukturu **7** karakterizira ionsko sučelje unutar solnog mosta. Naime oba protona H(20) i H(26) vezani su na atome dušika N(14) i N(11) iz gvanidinske skupine. Prilikom pokušaja optimizacije molekule **7** s neionskim sučeljem kod koje bi H(26) bio vezan na O(27) atom, slično kao i kod molekula **1**, **3** i **5**, dolazi do spontanog transfera H(26) na N(11) atom. Kod kompleksa kod kojeg je naftilna skupina vezana na karboksilatni dio solnog mosta optimirane su dvije strukture s neionskim (**8**) i s ionskim sučeljem (**8'**). Struktura s ionskim sučeljem **8'** manje je stabilna za 10.1 kcal mol⁻¹.

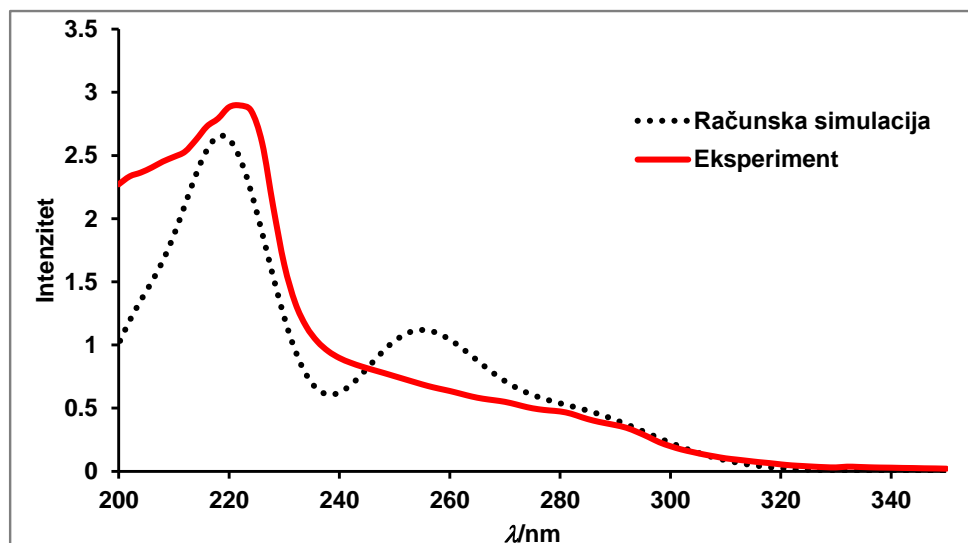
Simulirani apsorpcijski spektar molekule **7** prikazan je na slici 26.



Slika 26. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **7** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

Među 40 elektronskih pobuđenih stanja za koje su izračunane pobudne energije i oscilatorske jakosti (Tablica D. u dodatku) ima 7 stanja s oscilatorskom jakošću većom od 0,1. To su redom S_8 (4,35 eV), S_{16} (4,81 eV), S_{18} (4,92 eV), S_{19} (5,02 eV), S_{26} (5,64 eV), S_{27} (5,67 eV) i S_{35} (6,11 eV). Stanja S_8 , S_{26} i S_{35} su pobuđena stanja lokalizirana na naftalenskom dijelu kompleksa. Stanje S_{26} od svih stanja ima najveću izračunatu oscilatorsku jakost $f = 1,01$ te je prijelaz iz osnovnog u S_{26} odgovoran za maksimum apsorpcije pri 219 nm. Osim tog maksimuma simulirani spektar karakterizira još jedan maksimum pri 255 nm. Ova druga vrpca znatno je manjeg intenziteta jer posljedica prijelaza molekule **7** iz osnovnog u lokalno pobuđena π, π^* stanja na dinitrobenzojevoj kiselini S_{16} , S_{18} i S_{19} s izračunatim oscilatorskim jakostima 0,314, 0,148 odnosno 0,133. Osim toga ta vrpca se proteže prema većim valnim duljinama tj. ima vrlo izražen rep u području 278 i 321 nm. Posljedica je to prijelaza lokaliziranih na naftalenskom dijelu molekule (S_8 , HOMO-LUMO+2, $E_{exc} = 4,35$ eV, $f = 0,161$).

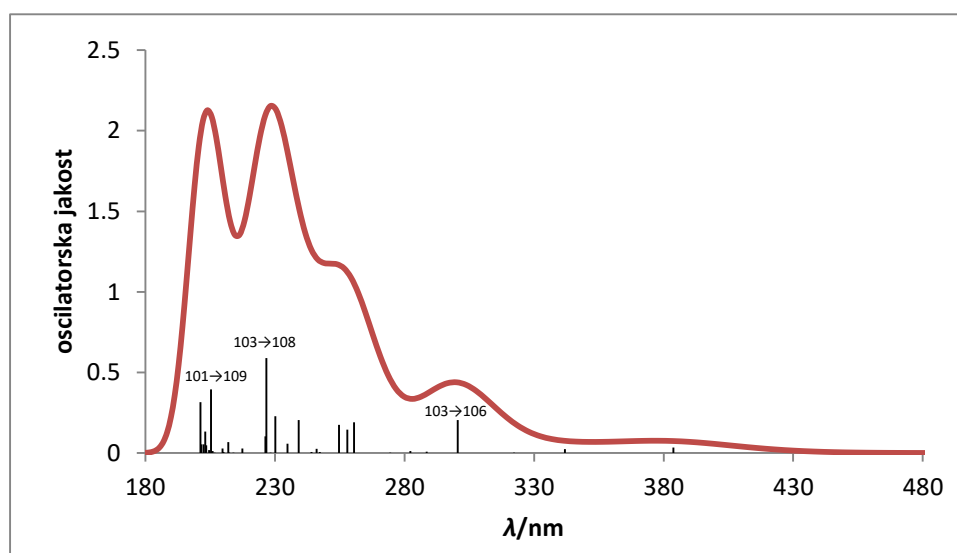
Usporedba simuliranog spektra molekule **7** s izmjerenim spektrom (Slika 27.) je zadovoljavajuća.



Slika 27. Usporedba simuliranog UV/vis spektra s izmjerenim spektrom molekule 7.

Maksimum apsorpcije je kod 222 nm pomaknut u odnosu na simulaciju za samo 3 nm prema većim valnim duljinama. U području valnih duljina od 280 do 320 nm imamo izuzetno dobro podudaranje izmjerenog i računskog spektra. Veća odstupanja se mogu zamijetiti između 235 i 280 nm. U računskoj simulaciji apsorpcija na dinitrobenzojevoj kiselini je prenaplašena u odnosu na eksperiment. Razlika na rubnom dijelu spektra (200-210 nm) može se pripisati konačnom broju stanja za koja su računane pobudne energije i oscilatorske jakosti.

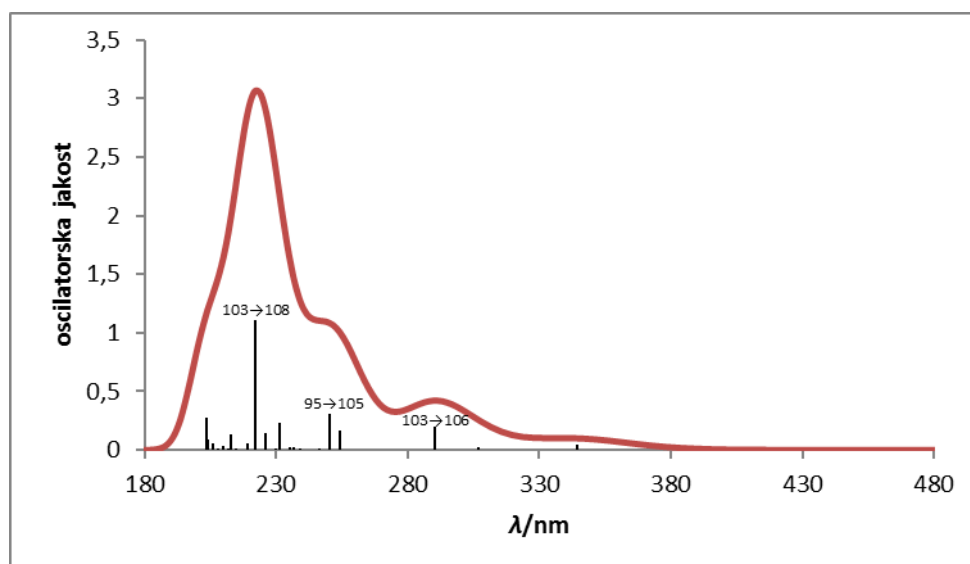
Simulirani spektar kompleksa **8** prikazan na slici 28. sastoji se od apsorpcijskih vrpca koje potječu iz pobude molekule lokalizirane na naftalenskom i na dinitrofenilnom dijelu molekule.



Slika 28. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **8** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

Najintenzivniji prijelazi lokalizirani na naftilnom aromatskom sustavu su povezani s pobudom u S_6 (elektronsko stanje 103a-106a konfiguracije, HOMO - LUMO+2, $E_{exc} = 4,13$ eV, $f = 0,205$) i S_{23} (103a-108a, HOMO - LUMO+4, $E_{exc} = 5,47$ eV, $f = 0,589$) singletna stanja. Apsorpcija koju možemo pripisati dinitrofenilnoj skupini jače je izražena pri valnim duljinama oko 260 nm i manje oko 380 nm. U to područje upadaju S_{13} , S_{14} i S_{15} s pobudnim energijama 4,76, 4,81 i 4,87 eV. Odgovarajuće oscilatorske jakosti iznose 0,190, 0,145 i 0,175, a sva tri stanja možemo opisati kao π, π^* stanja lokalizirana na dinitrofenilgvanidinu. Elektronska stanja najniže pobudne energije S_1 ($E_{exc} = 3,23$ eV) i S_2 ($E_{exc} = 3,63$ eV) također su π, π^* stanja lokalizirana na dinitrofenilgvanidinu, ali im je izračunata oscilatorska jakost mala 0,034 i 0,023 te zbog toga apsorpcijska vrpca u području valnih duljina oko 380 nm izrazito malog intenziteta.

Kao što smo već naveli, na plohi potencijalne energije kompleksa **8** pronašli smo i lokalni minimum s ionskim sučeljem (struktura **8'**).

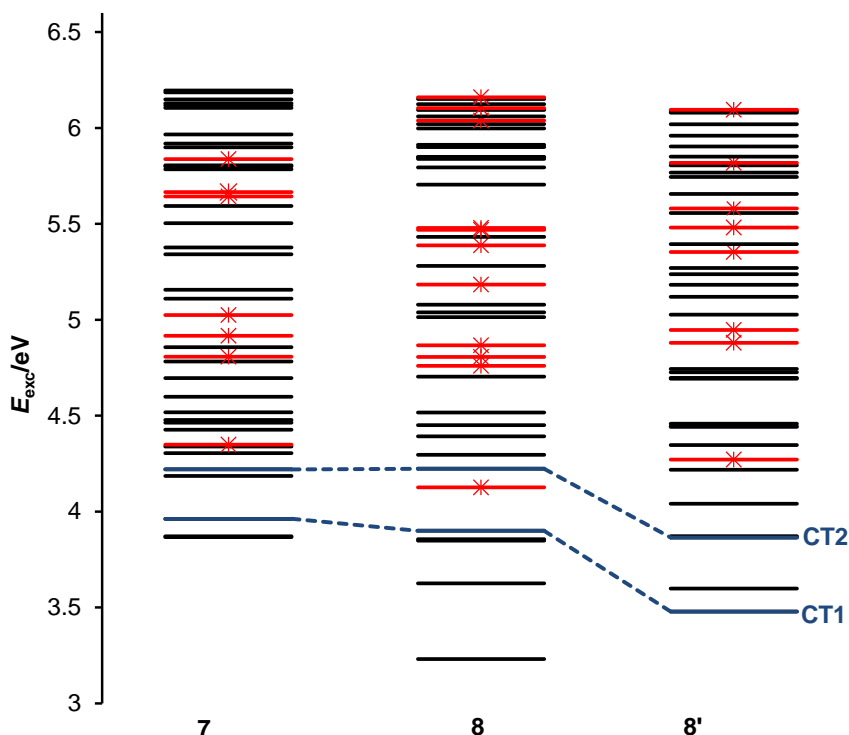


Slika 29. Grafički prikaz simuliranog UV/vis spektra molekule **8'** u acetonitrilu. Pobudne energije i oscilatorske jakosti izračunane su TD-CAM-B3LYP metodom.

I u toj točki smo izračunali pobudne energije elektronskih stanja, a simulirani spektar prikazan je na slici 29. Preskok protona H(14) sa karboksilne kiseline na N(12) unutar solnog mosta nije značajnije utjecao na izgled simuliranog apsorpcijskog spektra (Slika 29.) te je oblik krivulje ostao nepromijenjen. Primjerice pobudne energije π, π^* stanja lokaliziranih na naftalenu promijenile su se neznatno. Za stanje s konfiguracijom 103a-106a za 0,14 eV, a za stanje s konfiguracijom 103a-108a za 0,12 eV.

Prijenos elektrona s naftalena na dinitrofenilnu skupinu može se dogoditi putem CT stanja s karakterističnim konfiguracijama HOMO - LUMO (CT1 stanje) i HOMO - LUMO+1

(CT2 stanje). Njihove pobudne energije izračunate korištenjem struktura **7**, **8** i **8'** prikazane su na slici 30.

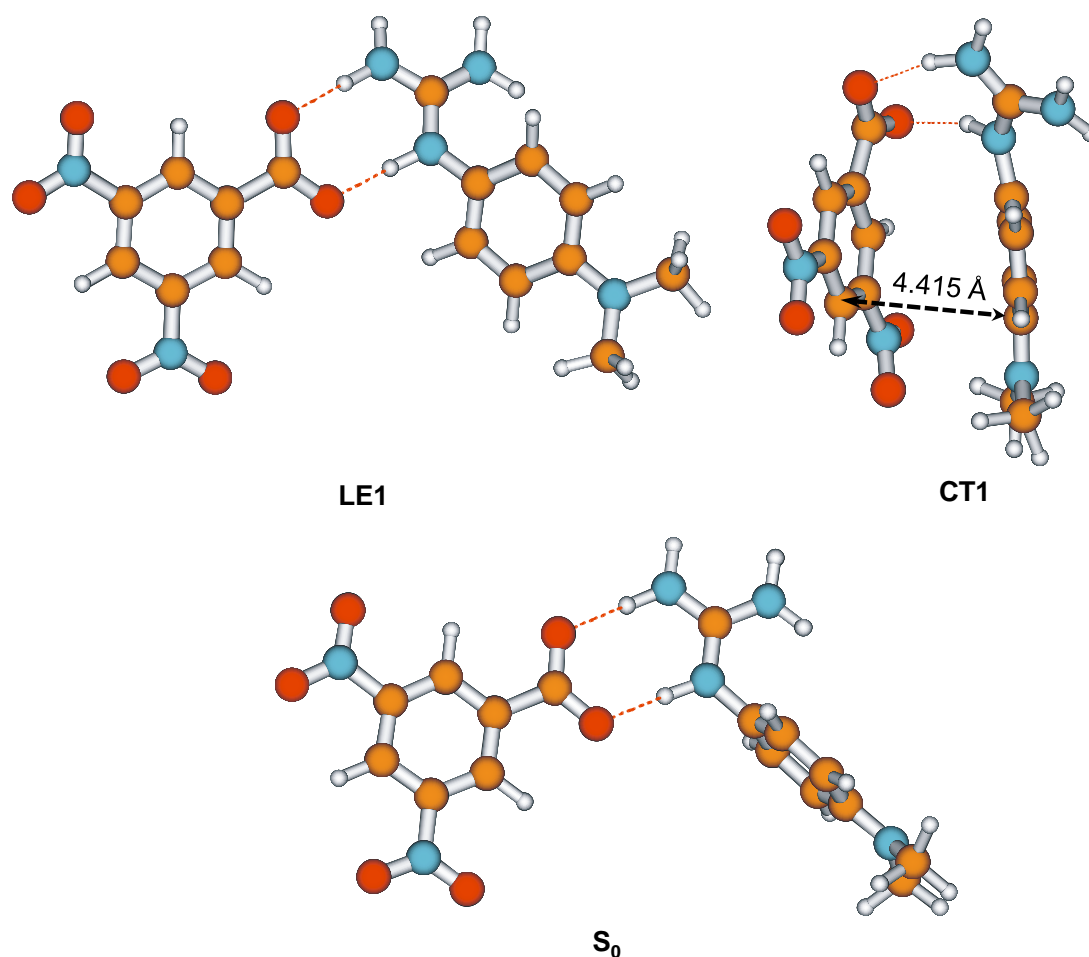


Slika 30. Usporedba vertikalnih pobudnih energija (E_{exc}/eV) elektronskih stanja u molekulama **7**, **8**, i **8'**. Stanja s oscilatorskom jakošću većom od 0.1 označena su crvenom bojom i sa *, a CT stanja najniže energije CT1 (HOMO-LUMO) i CT2 (HOMO-LUMO+1) su naznačena plavom bojom.

Što se tiče CT stanja, njihova pobudna energija nije se znatno mijenjala promjenom orijentacije u solnom mostu. Kod molekule **7** pobudna energija CT1 i CT2 stanja iznosi 3,96 eV odnosno 4,22 eV. U molekuli **8**, tj. u njejoj stabilnijoj formi s neionskim sučeljem unutar solnog mosta za ta stanja izračunate su gotovo identične vrijednosti vertikalnih pobudnih energija: 3,90 eV za CT1 i 4,33 eV za CT2. Do veće stabilizacije CT stanja dolazi promjenom sučelja iz neionskog u ionsko kod molekule **8'**. Primjerice pobudna energija CT1 stanja u tom slučaju je 3,48 eV te to stanje postaje pobuđeno elektronsko stanje najniže energije: 0,12 eV niže od najnižeg π, π^* stanja (S_2) lokaliziranog na dinitrofenilgvanidinu. U CT stanjima negativan naboj se generira na dinitrofenilnoj skupini vezanoj na gvanidin, a naftalenski aromatski prsten iz kiseline postaje pozitivno nabijen. Prijenosom protona generira se negativni naboj na kiseline i pozitivan naboj na gvanidinu, tj. dolazi do djelomične interne neutralizacije naboja na obje strane kompleksa što stabilizira CT stanja.

4.5. OPTIMIZACIJA GEOMETRIJE U ELEKTRONSKI POBUĐENIM STANJIMA

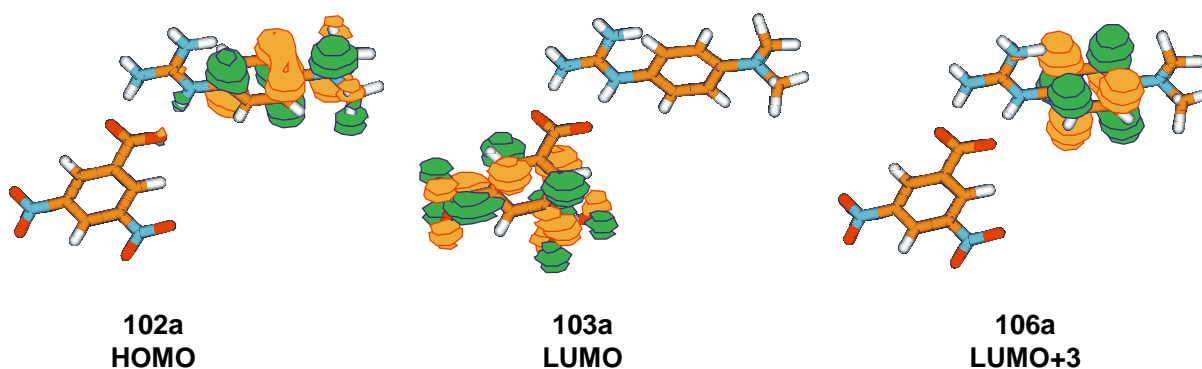
Pregledom vertikalnih pobudnih energija u kompleksima **1** - **8** pokazano je da su CT stanja najstabilnija kod kompleksa s dimetilamino – nitro „*push-pull*“ sistemom supstituenata u molekuli **5**. Zbog toga je upravo taj kompleks odabran za pretraživanje plohe potencijalne energije singletnog CT1 pobuđenog stanja i određivanje njegove adijabatske pobudne energije. Osim u CT1, kompleks **5** je optimiran i u najnižem π,π^* pobuđenom stanju lokaliziranom na donorskom dijelu kompleksa (dimetilaminofenilnoj skupini) i u osnovnom stanju. Ta dva stanja označit ćemo kao LE1 i S_0 . Prilikom tih optimizacija korištena je CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metoda, a rezultati su prikazani na slici 31. i u tablici 5.



Slika 31. Optimirane strukture molekule **5** u minimumima na LE1, CT1 i S_0 plohi potencijalne energije u acetonitrilu korištenjem CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metode.

Tablica 5. Ukupne eelektronske energije ($E_{tot}/a.u.$), korekcija nulte točke ($E_{ZPVE}/a.u.$), vertikalne pobudne energije u minimumu na plohi pobuđenog stanja (E_{exc}/eV) i oscilatorske jakosti (f) za molekulu **5** u elektronski pobuđenim singletnim stanjima LE1 i CT1 u acetonnitrilu izračunate TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metodom. Orbitale 102a, 103a i 106a prikazane su na slici 32.

	S ₀	LE1	CT1
Konfiguracija stanja	... (102a) ²	...(102a) ¹ (106a) ¹	...(102a) ¹ (103a) ¹ (HOMO-LUMO)
$E_{tot} / a. u.$	-1399,96289	-1399,81957	-1399,89267
$E_{ZPVE} / a. u.$	0,35353	0,35097	0,35105
N_{Imag}	0	0	0
E_{exc}^{vert} / eV	-	3,39	0,97
f	-	0,1636	0,0002
E_{exc}^{adij} / eV	-	3,83	1,84



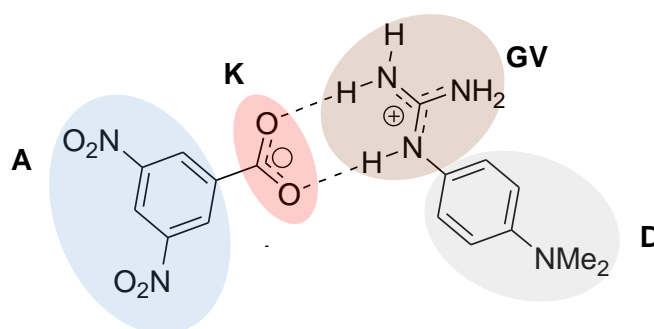
Slika 32. HOMO, LUMO i LUMO+3 orbitale u kompleksu **5** u minimumu na S₀ plohi potencijalne energije.

Optimizaciju geometrije molekule **5** u CT1 stanju započeli smo s geometrijom iz minimuma u osnovnom stanju u kome karboksilatna i gvanidinska skupina u solnom mostu leže gotovo poravnati u jednoj ravnini, imaju ionsko sučelje, a donorski i akceptorski dio kompleksa usmjereni u različitim stranama u prostoru i to tako da je aromatski prsten dinitrobenzoata u ravnini sa solnim mostom, a aromatski prsten iz dimetilamino gvanidina skoro okomit na ravninu solnog mosta (diedarski kut C(8)-N(7)-C(3)-C(2) iznosi 88,3°). Rotacija oko N(7)-C(3) veze tipična je za protoniranu formu gvanidina.⁴¹ Tijekom optimizacije na CT1 plohi potencijalne energije dolazi do izrazito velikih geometrijskih promjena. Solni most se savija na način da dolazi do približavanja akceptorske i donorske podjedinice čiji se aromatski prstenovi u prostoru smještaju gotovo paralelno na udaljenosti od oko 4 Å. Primjerice udaljenost između C(27) i C(6) iznosi 4,415 Å. Podsjetimo se da je udaljenost između ta dva atoma u FC točki iznosila čak 10,748 Å. Takav razmještaj atoma u prostoru omogućava interakciju pozitivnog i negativnog naboja kroz prostor, a također i π - π interakcije između dva aromatska prstena. Iako je gvanidinska skupina u pobuđenom stanju manje bazična nego u osnovnom stanju,⁴⁸ prilikom savijanja solnog mosta nije došlo do preskoka protona na karboksilat i do interne djelomične

neutralizacije fotogeneriranih naboja. Parcijalni naboj na gvanidinskoj skupini se nije promijenio u odnosu na osnovno stanje (Tablica 6.) dok se na COO^- skupini negativni parcijalni naboj još i povećava za $0,35 |e|$.

Tablica 6. Ukupni dipolni moment i parcijalni Mullikenovi naboji sumirani po fragmentima u molekuli 5. Računi su provedeni u acetonitrilu TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metodom, a fragmenti su definirani na slici 33.

Parcijalni naboji / $ e $	S_0	LE1	CT1
GV	1,266	0,888	1,265
D	-0,457	-0,052	0,534
K	-0,794	-0,887	-1,145
A	-0,015	0,051	-0,654
Dipolni moment / Debye	19,8	20,1	27,7



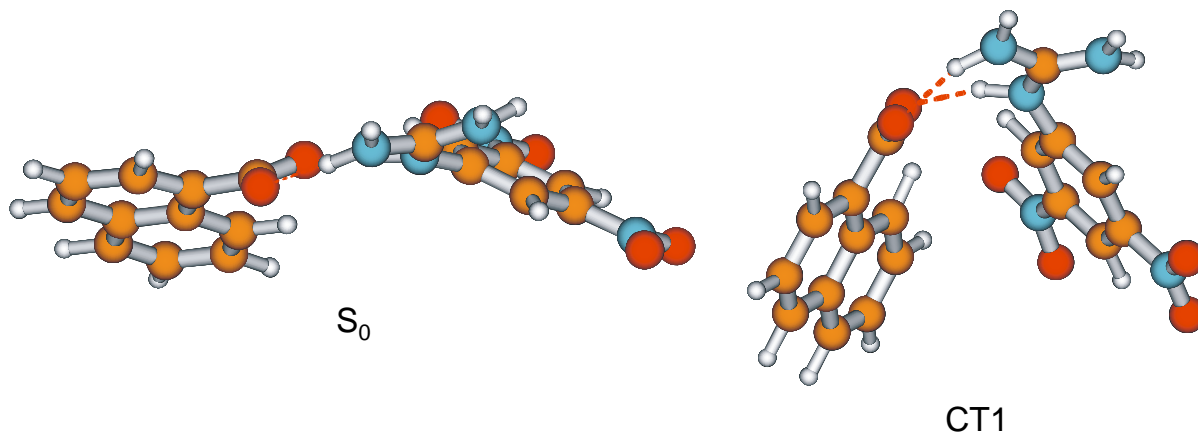
Slika 33. Definicija fragmenata u molekuli 5.

U skladu s očekivanjem zbog CT karaktera optimiranog stanja, na donorskom dijelu molekule razvija se pozitivan parcijalni naboj (Mullikenov parcijalni naboj na D podjedinici iznosi $0,54 |e|$), a na akceptorskom dijelu molekule dolazi do povećanja negativnog parcijalnog naboja koji u CT1 minimumu iznosi $-0,65 |e|$ (Tablica 6.). Bez obzira što kompleks 5 u osnovnom stanju ima značajan dipolni moment (19,8 Debye, zbog ionskog sučelja unutar solnog mosta) u CT1 minimumu se dipolni moment još više povećava (za 7,9 Debye). Takva promjena je u skladu s generiranjem naboja na donorskom i akceptorskom dijelu molekule iščitanim iz Mullikenove populacijske analize .

Zbog velike geometrijske promjene tijekom optimizacije ukupna elektronska energija se također znatno mijenja. Energija CT1 stanja na geometriji osnovnog stanja (Frank-Condonovoj točki tj. R^{GS}) iznosi $-1399,84104$ a.u. dok je u minimumu na CT1 plohi potencijalne energije $-1399,89267$ a.u. što daje relaksacijsku energiju od čak $1,40$ eV ($32,4$ kcal mol^{-1}). Adijabatska pobudna energija (razlika ukupne elektronske energije između minimuma u CT1 stanju i minimuma u S_0) iznosi $1,84$ eV.

LE1 stanje u kompleksu **5** elektronske konfiguracije ... (102a)¹(106a)¹ je π, π^* stanje lokalizirano na dimetilaminofenilgvanidinu. Zbog toga se optimirana struktura u minimumu na plohi potencijalne energije tog stanja u odnosu na osnovno stanje najviše razlikuje upravo na tom donorskom dijelu molekule. Aromatski prsten se rotira oko N(7)-C(3) veze za 63° u odnosu na optimiranu strukturu u CT1 stanju (diedarski kut C(8)-N(7)-C(3)-C(2) iznosi 25,4°) te imamo jače π elektronsko sprezanje između fenilne i gvanidiske skupine te dolazi do skraćanja C(7)-N(3) veze za 0,041 Å. Pozitivan naboj na gvanidinskoj skupini se smanjuje za 0,38 |e|, a isto tako se i negativan naboj na dimetilamino fenilnoj skupini smanjuje za 0,41 |e|. Na drugom dijelu kompleksa dinitrobenzkarboksilatu se parcijalni naboji mijenjaju puno manje tako da do preraspodjele naboja dolazi uglavnom unutar donorskog dijela kompleksa. U skladu s time je i promjena ukupnog dipolnog momenta u odnosu na osnovno stanje koja iznosi 0,3 Debye. S obzirom da imamo manje negativnog naboja na gvanidinskom dijelu solnog mosta Coulombski doprinos jačini vezanja unutar solnog mosta se smanjuje što rezultira i povećanjem O ... H-N udaljenosti. Relaksacijska energija za LE1 stanje iznosi 0,48 eV (11,1 kcal mol⁻¹) i znatno je manja od relaksacijske energije u CT1 stanju. Adijabatska pobudna energija je 3,83 eV. Fotoinducirani prijenos elektrona s donora na akceptor nužno je povezan prijelazom kompleksa iz LE1 u CT1 stanje te se Gibbsova slobodna energija za separaciju naboja može približno procijeniti kao razlika adijabatskih pobudnih energija. U slučaju molekule **5** ta razlika iznosi 45,8 kcal mol⁻¹. Osim Gibbsove energije važno nam je procijeniti i elektronsko sprezanje između ta dva stanja. Stoga je prijelazni moment između LE1 i CT1 stanja izračunan CIS/6-31G(d,p) *single point* računom na geometriji optimiranoj u LE1 stanju. U slučaju molekule **5** različita je od nule (iznosi 0,009 Debye) što znači da zaista može doći do direktne interakcije LE1 i CT1 stanja, tj. do generiranja naboja bez posredstva intermedijalnih stanja. Problem kod korištenja ovakvog sustava za generiranje fotoinduciranog naboja je velika promjena geometrije u CT1 stanju kojom se smanjuje udaljenost između dva ruba molekule (engl. „*edge to edge distance*“) što je nepovoljno za stabilnost CT stanja, tj. povećava šansu za rekombinacijom u osnovno stanje. Naime Fukuzumi i suradnici su pokazali da je jedan od ključnih faktora za dugoživuća CT stanja velika udaljenost od ruba do ruba.²⁰ Zbog toga se nametnulo pitanje može li se smanjiti geometrijska relaksacija i približavanje donorskog i akceptorskog dijela molekule usljed interne stabilizacije naboja preskokom protona unutar solnog mosta čiju mogućnost smo predvidili kod kompleksa **8**. Da bi odgovorili na to pitanje,

pokrenuta je optimizacija CT1 stanja počevši iz **8'** strukture optimirane u osnovnom stanju u kojoj imamo ionsko sučelje u solnom mostu i optimirana struktura prikazana je na slici 34.



Slika 34. Usporedba geometrija kompleksa **8** optimiranih u S_0 stanju i u CT1 stanju korištenjem CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metode.

S obzirom da je i u ovom slučaju došlo do značajnog skraćivanja udaljenosti među donorskim i akceptorskim komponentama kompleksa možemo zaključiti da sam gvanidinsko-karboksilatni solni most nije dovoljno čvrst da drži separirane naboje međusobno udaljene, te zbog toga u dizajn samoorganizirajućih donorsko akceptorskih sustava treba uvesti nove momente koji bi takvu promjenu spriječili. Primjerice moglo bi se povećati viskoznost otapala ili pak promatrati prijenos elektrona unutar kristala u čvrstoj fazi gdje je smanjena fleksibilnost molekule zbog intramolekulskih interakcija.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog rada predviđene su geometrijske strukture i UV/VIS spektroskopska svojstva modelnih donorsko-akceptorskih sustava povezanih gvanidinsko-karboksilatnim mostom **1 - 8** u plinskoj fazi i otapalu korištenjem računalnih DFT metoda.

Za navedene molekule izračunate su vertikalne pobudne energije, njihove oscilatorske jakosti i određena je njihova elektronska konfiguracija. Stanja su klasificirana prema tome jesu li lokalizirana na jednoj od podjedinica ili su CT stanja koja dovode do prijenosa elektrona s jedne na drugu podjedinicu. Usporedbom pobudnih energija može se zaključiti da uvođenje elektron donorskih skupina u donorskoj podjedinici promatranog sustava, neovisno o orijentaciji solnog mosta, stabilizira CT stanja. Dimetilamino skupine u molekulama **5** i **6** imaju veći utjecaj na pobudnu energiju CT stanja od metoksilne skupine u molekulama **3** i **4** zbog svoje veće π -elektron donorske sposobnosti.

Kod derivata s naftilnom skupinom **7**, **8** i **8'** do najveće stabilizacije CT stanja dolazi kod strukture **8'** promijenom neionskog u ionsko sučelje unutar solnog mosta. U navedenoj molekuli naftalenski prsten na karboksilnoj kiselini pozitivno je nabijen dok se negativan naboj generira na dinitrofenilnoj skupini pa se stoga uslijed preskoka protona unutar solnog mosta može očekivati djelomična neutralizacija naboja i CT stanje se stabilizira.

Optimizacijom geometrija molekule **5** i molekule **8'** u CT1 stanju dolazi do velike promijene u njihovoj geometriji u odnosu na geometriju u osnovnom stanju. Dolazi do savijanja solnog mosta i približavanja donorske i akceptorske podjedinice što omogućava Coulombsku interakciju generiranog naboja kroz prostor. Značajno se smanjuje udaljenost od ruba do ruba molekule. Geometrijska reorganizacija u pobuđenom stanju je karakteristična za CT stanje jer prilikom optimizacije molekule **5** u LE1 stanju nije zamijećena. Ovakva reorganizacija geometrije molekule uslijed relaksacije na plohi potencijalne energije u pobuđenom CT stanju ostavlja mnogo prostora za daljnje istraživanje. Primjerice fleksibilnost molekule mogla bi se probati spriječiti korištenjem viskoznijeg otapala ili uključivanjem donorsko-akceptorskih sustava u kristalnu rešetku.

§ 6. POPIS KRATICA

A – akceptor

CS stanje – stanje separiranih naboja (engl. „*charge-separated state*“)

CT stanje – elektronsko stanje s prijenosom elektrona (engl. „*charge-transfer state*“)

D – donator

DFT – teorija funkcionala gustoće (engl. „*density functional theory*“)

EES – elektronski pobuđeno stanje (engl. „*electronic excited state*“)

ESA – apsorpcija pobuđenog stanja (engl. „*excited-state absorption*“)

EOM-CC – (engl. „*equation-of-motion coupled-cluster*“)

GS – osnovno stanje (engl. „*ground state*“)

GV – gvanidin

HOMO – najviša popunjena molekulska orbitala (engl. „*the highest occupied molecular orbital*“)

K – karboksilat

LE – lokalno pobuđeno stanje (engl. „*locally excited state*“)

LR – metoda linearnog odgovora (engl. „*linear-response*“)

LUMO – najniža nepopunjen molekulska orbitala (engl. „*the lowest unoccupied molecular orbital*“)

MRPT – multireferentna perturbacijska teorija (engl. „*multireference perturbation theory*“)

PCM – model polariziranog otapala (engl. „*polarizable continuum model*“)

TD-DFT – vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće (engl. „*time-dependent density functional theory*“)

UV – spektroskopija u ultra ljubičastom području (engl. „*ultra violet*“)

VIS – spektroskopija u vidljivom području spectra (engl. „*visible*“)

ZPVE – vibracijska energija nulte točke (engl. „*zero-point vibrational energy*“)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. B.K.C. Chandra, F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.* **322** (2016) 104-141
2. L. Chen, P. Shenai, F. Zheng, A. Somoza, Y. Zhao., *Molecules*, **20** (2015) 15224-15272.
3. M. Gilbert, B. Albinsson, *Chem. Soc. Rev* **44** (2015) 845-862.
4. T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6736-6767.
5. C. Schmuck, H. Y. Kuchelmeister, Guanidinium Based Anion Receptors in Mirsky, V. M.; Yatsimirsky, A. K. (Eds.) *Artificial Receptors for Chemical Sensors*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011, 273-317.
6. K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **105** (2005) 67-113.
7. M. D. Best, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 3-15.
8. M. Rahimifard, G. M. Ziarani, B. M. Lashkariani, *Turk J Chem*, **38**, (2014), 345-371
9. M. Rappo-Abiuso, M.-F. Llauro, Y. Chevaliera, P. Le Perchec, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 99-106
10. D. Margetić, T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, Chichester, 2009, str. 9-48.
11. N. F. Hall, M. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3469-3485.
12. C. Schmuck, H. Y. Kuchelmeister, Guanidinium Based Anion Receptors in Mirsky, V. M.; Yatsimirsky, A. K. (Eds.) *Artificial Receptors for Chemical Sensors*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011, 273-317.
13. K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **105** (2005) 67-113.
14. M. D. Best, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 3-15.
15. M. Vazdar, F. Uhlig, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2021-2024.
16. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, J. F. R. Leão, A. L. Magalhães, B. Maigret, M. C. Nascimento, N. Reuter, *Struct. Chem.* **19** (2008) 923-933.
17. A. Melo, M. J. Ramos, W. B. Floriano, J. A. N. F. Gomes, *Comp. Theor. Chem.* **463** (1999) 81-90
18. J.E. Donald, D. W. Kulp, W. F. DeGrado *Proteins.* **79** (2011) 898-915
19. J. P. Kirby, J. A. Roberts, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 9230-9236
20. H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yuoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6617-6628
21. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258** (1992) 1474
22. J.-L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceeanu, *Acc Chem. Res.* **42** (2009) 1691-1699.
23. H. Imahori, D.M. Guldi, K. Tomaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6617-6628.
24. S. Grimme u *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 20 edited by Kenny B. Lipkowitz, Raima Larter, and Thomas R. Cundari ISBN 0-471-44525-8 Copyright 2004 John Wiley & Sons, Inc.
25. E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 997.

26. B.O. Roos, in: K.P. Lawley (Ed.), *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, Part 2, Wiley, New York, (1987) p. 399.
27. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
28. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **37** (1988) 785.
29. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 110, 6158.
30. T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 51-57.
31. A.D. Laurent, D. Jacquemin, *I. J. Quant. Chem.* (2013). 1-21
32. Cai, Z.-L.; Sendt, K.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 5543.
33. S. Grimme, M. Parac, *Chem. Phys. Chem.* **3** (2003) 292.
34. R. J. Cave, F. Zhang, N. T. Maitra, K. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **389** (2004) 39.
35. N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 5932
36. D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. J. Roos, L. SerranoAndres, *Mol. Phys.* **97** (1999) 859.
37. A. Dreuw, J. L. Weisman, M. J. Head-Gordon, *Chem. Phys.* **119** (2003) 2943.
38. A. Dreuw, M. J. Head-Gordon, *Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4007.
39. D. Laurent, D. Jacquemin, *J. Quantum Chem.* **113** (2013) 2019-2039.
40. C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 845-856.
41. I. Antol, Z. Glasovac, D. Margetić, R. Crespo-Otero. M. Barbatti, *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 7080-7100
42. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55** (1981) 117-129.
43. J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 135.
44. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009
45. G. Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Design.* **14** (2000) 123.
46. M. Barbatti, Simple_spectrum_convolution perl skripta, (2011).
47. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **91** (1991) 165-195.
48. I. Antol, Z. Glasovac, R. Crespo-Otero, M. Barbatti, *J. Chem. Phys.* **141** (2014) 074307.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule **1** u plinskoj fazi korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc} / eV	λ / nm	f	prijelaz		
S ₁	3,85	322	0,000	82 → 92	0,446	n, π^*
				83 → 91	0,482	
S ₂	3,85	322	0,000	82 → 91	0,476	n, π^*
				83 → 92	0,450	
S ₃	4,33	286	0,000	80 → 92	0,436	n, π^*
S ₄	4,34	286	0,001	80 → 91	0,467	n, π^*
S ₅	4,47	274	0,000	85 → 91	0,593	LE DNBK
S ₆	4,53	274	0,000	89 → 91	0,638	
S ₇	4,65	266	0,000	89 → 92	0,519	
				90 → 91	0,348	
S ₈	4,74	262	0,002	87 → 91	0,400	
S ₉	4,79	259	0,041	88 → 91	0,578	LE DNBK
S ₁₀	4,92	252	0,001	90 → 92	0,302	
S ₁₁	4,93	252	0,001	85 → 92	0,565	
S ₁₂	5,08	244	0,235	84 → 92	0,405	LE DNBK
S ₁₃	5,15	241	0,093	84 → 91	0,424	
S ₁₄	5,15	241	0,044	84 → 91	0,423	LE DNBK
S ₁₅	5,28	235	0,088	84 → 92	0,431	LE DNBK
S ₁₆	5,38	230	0,002	90 → 91	0,507	CT1
S ₁₇	5,42	229	0,275	90 → 93	0,565	LE PHGV
S ₁₈	5,47	227	0,002	89 → 94	0,448	
S ₁₉	5,60	221	0,004	90 → 92	0,489	CT2
S ₂₀	5,69	218	0,000	83 → 91	0,387	
S ₂₁	5,71	217	0,000	82 → 91	0,411	
S ₂₂	5,78	215	0,000	87 → 92	0,389	
S ₂₃	5,84	212	0,033	90 → 95	0,520	
S ₂₄	5,94	209	0,014	89 → 93	0,481	
S ₂₅	5,97	208	0,000	86 → 91	0,682	
S ₂₆	6,06	205	0,007	88 → 94	0,351	
S ₂₇	6,10	203	0,000	80 → 92	0,453	
				77 → 91	0,412	
S ₂₈	6,12	203	0,013	78 → 91	0,478	
S ₂₉	6,13	202	0,001	79 → 91	0,493	
S ₃₀	6,15	201	0,000	77 → 92	0,456	
S ₃₁	6,22	199	0,299	85 → 94	0,362	LE DNBK
S ₃₂	6,23	199	0,022	86 → 92	0,650	
S ₃₃	6,25	198	0,026	79 → 92	0,644	
S ₃₄	6,28	197	0,046	88 → 93	0,317	
S ₃₅	6,30	197	0,122	86 → 93	0,383	LE PHGV
S ₃₆	6,30	197	0,168	86 → 96	0,286	π,π^* NO ₂
S ₃₇	6,32	196	0,184	78 → 92	0,350	π,π^* NO ₂
S ₃₈	6,34	196	0,156	89 → 95	0,289	n, σ^*
				78 → 92	0,274	
S ₃₉	6,40	194	0,069	87 → 93	0,420	
S ₄₀	6,42	193	0,011	89 → 96	0,531	

Tablica D2. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 2 u plinskoj fazi korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,58	347	0,030	90 → 91	0,684	LE DNFGV
S ₂	3,84	323	0,001	83 → 91	0,431	
				83 → 92	0,461	
S ₃	3,84	323	0,002	82 → 91	0,492	LE DNFGV
S ₄	4,08	304	0,030	90 → 92	0,684	
S ₅	4,31	288	0,002	80 → 91	0,385	
S ₆	4,36	284	0,001	80 → 92	0,473	
S ₇	4,65	267	0,005	87 → 91	0,503	
S ₈	4,98	249	0,019	89 → 93	0,602	LE BK
S ₉	5,02	247	0,155	85 → 91	0,468	LE DNFGV
S ₁₀	5,04	246	0,004	89 → 91	0,687	CT1
S ₁₁	5,05	246	0,004	88 → 91	0,687	CT2
S ₁₂	5,09	244	0,037	87 → 92	0,383	
S ₁₃	5,16	240	0,002	86 → 93	0,499	
S ₁₄	5,21	238	0,252	84 → 92	0,448	LE DNFGV
S ₁₅	5,38	230	0,274	90 → 94	0,343	LE DNFGV
S ₁₆	5,41	229	0,110	86 → 91	0,421	LE DNFGV
S ₁₇	5,42	229	0,023	89 → 92	0,639	
S ₁₈	5,43	228	0,003	88 → 92	0,687	
S ₁₉	5,49	226	0,235	88 → 93	0,521	LE BK
S ₂₀	5,58	222	0,016	84 → 91	0,413	
S ₂₁	5,69	218	0,000	83 → 91	0,501	
S ₂₂	5,77	215	0,008	90 → 93	0,634	
S ₂₃	5,78	214	0,022	90 → 95	0,673	
S ₂₄	5,83	213	0,005	82 → 92	0,507	
S ₂₅	5,87	211	0,007	86 → 92	0,583	
S ₂₆	5,99	207	0,012	79 → 91	0,361	
S ₂₇	6,04	205	0,045	79 → 91	0,553	
S ₂₈	6,06	204	0,024	84 → 92	0,405	
				85 → 92	0,416	
S ₂₉	6,10	203	0,119	78 → 91	0,649	LE DNFGV
S ₃₀	6,11	203	0,002	80 → 91	0,333	
S ₃₁	6,16	201	0,035	90 → 97	0,422	
S ₃₂	6,20	200	0,018	90 → 97	0,348	
S ₃₃	6,23	199	0,000	81 → 91	0,580	
S ₃₄	6,25	199	0,010	77 → 92	0,294	
S ₃₅	6,32	196	0,045	79 → 92	0,656	
S ₃₆	6,41	194	0,026	78 → 92	0,669	
S ₃₇	6,43	193	0,003	90 → 98	0,539	
S ₃₈	6,46	192	0,057	87 → 93	0,409	
S ₃₉	6,51	190	0,134	88 → 96	0,501	LE BK
S ₄₀	6,63	187	0,251	90 → 100	0,328	π, π^* GV

Tablica D3. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule **1** u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,87	320	0,000	81 → 92	0,475	n, π^*
S ₂	3,87	320	0,000	82 → 92	0,475	n, π^*
S ₃	4,17	298	0,000	83 → 92	0,475	n, π^*
S ₄	4,26	291	0,000	84 → 92	0,475	n, π^*
S ₅	4,31	288	0,016	85 → 92	0,475	LE DNBK
S ₆	4,41	281	0,001	86 → 92	0,475	
S ₇	4,43	280	0,002	87 → 92	0,475	
S ₈	4,47	277	0,021	88 → 92	0,475	CT1
S ₉	4,57	272	0,014	89 → 92	0,475	
S ₁₀	4,65	267	0,008	90 → 92	0,475	CT2
S ₁₁	4,68	265	0,010	91 → 92	0,475	
S ₁₂	4,72	263	0,004	92 → 92	0,475	
S ₁₃	4,80	258	0,233	93 → 92	0,475	LE DNBK
S ₁₄	4,88	254	0,128	94 → 92	0,475	
S ₁₅	4,92	252	0,140	95 → 92	0,475	LE DNBK
S ₁₆	5,08	244	0,080	96 → 92	0,475	
S ₁₇	5,14	241	0,000	97 → 92	0,475	
S ₁₈	5,17	240	0,001	98 → 92	0,475	
S ₁₉	5,20	239	0,002	99 → 92	0,475	
S ₂₀	5,39	230	0,000	100 → 92	0,475	
S ₂₁	5,44	228	0,038	101 → 92	0,475	
S ₂₂	5,48	226	0,260	102 → 92	0,475	LE PHGV
S ₂₃	5,80	214	0,000	103 → 92	0,475	
S ₂₄	5,80	214	0,000	104 → 92	0,475	
S ₂₅	5,81	214	0,002	105 → 92	0,475	
S ₂₆	5,86	212	0,020	106 → 92	0,475	
S ₂₇	6,03	206	0,015	107 → 92	0,475	
S ₂₈	6,08	204	0,023	108 → 92	0,475	
S ₂₉	6,12	203	0,047	109 → 92	0,475	
S ₃₀	6,13	202	0,006	110 → 92	0,475	
S ₃₁	6,18	201	0,001	111 → 92	0,475	
S ₃₂	6,22	199	0,473	112 → 92	0,475	LE DNBK
S ₃₃	6,23	199	0,298	113 → 92	0,475	LE DNBK
S ₃₄	6,28	197	0,000	114 → 92	0,475	
S ₃₅	6,30	197	0,000	115 → 92	0,475	
S ₃₆	6,31	197	0,192	116 → 92	0,475	
S ₃₇	6,34	195	0,008	117 → 92	0,475	
S ₃₈	6,36	195	0,264	118 → 92	0,475	
S ₃₉	6,37	195	0,069	119 → 92	0,475	
S ₄₀	6,38	194	0,283	120 → 92	0,475	

Tablica D7. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 2 u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,17	391	0,035	90 → 91	0,694	LE DNFGV
S ₂	3,56	348	0,026	90 → 92	0,697	LE DNFGV
S ₃	3,86	321	0,001	82 → 92	0,469	
S ₄	3,87	320	0,000	83 → 92	0,473	
S ₅	4,35	285	0,005	87 → 91	0,444	LE DNFGV
S ₆	4,45	278	0,000	79 → 92	0,462	
S ₇	4,55	272	0,002	79 → 91	0,359	
S ₈	4,77	260	0,189	84 → 91	0,531	LE DNFGV
S ₉	4,82	257	0,259	84 → 92	0,509	LE DNFGV
S ₁₀	4,90	253	0,187	87 → 92	0,411	LE DNFGV
S ₁₁	4,96	250	0,030	89 → 93	0,616	LE BK
S ₁₂	5,01	248	0,005	88 → 91	0,459	CT1
S ₁₃	5,02	247	0,000	89 → 91	0,644	CT2
S ₁₄	5,06	245	0,012	88 → 91	0,452	CT3
S ₁₅	5,12	242	0,055	85 → 93	0,378	CT4
S ₁₆	5,17	240	0,260	90 → 94	0,465	LE DNFGV
S ₁₇	5,32	233	0,074	90 → 93	0,566	CT5
S ₁₈	5,34	232	0,002	89 → 92	0,683	CT6
S ₁₉	5,35	232	0,007	88 → 92	0,670	CT7
S ₂₀	5,41	229	0,319	88 → 93	0,606	LE BK
S ₂₁	5,47	227	0,005	85 → 91	0,431	
S ₂₂	5,50	226	0,021	86 → 92	0,418	
S ₂₃	5,78	215	0,005	80 → 91	0,368	
S ₂₄	5,86	212	0,002	83 → 91	0,432	
S ₂₅	5,86	212	0,015	85 → 92	0,431	
S ₂₆	5,87	211	0,007	85 → 92	0,327	
S ₂₇	5,88	211	0,027	90 → 96	0,357	
S ₂₈	5,95	208	0,018	90 → 97	0,510	
S ₂₉	6,13	202	0,101	87 → 94	0,383	LE DNFGV
S ₃₀	6,14	202	0,028	80 → 91	0,428	
S ₃₁	6,16	201	0,146	78 → 91	0,573	$\pi, \pi^* NO_2$
S ₃₂	6,22	199	0,001	81 → 91	0,582	
S ₃₃	6,24	199	0,005	87 → 93	0,436	
S ₃₄	6,32	196	0,016	79 → 91	0,361	
S ₃₅	6,35	195	0,003	76 → 91	0,449	
S ₃₆	6,40	194	0,002	80 → 92	0,341	
S ₃₇	6,41	193	0,241	88 → 95	0,577	LE BK
S ₃₈	6,43	193	0,033	78 → 92	0,625	
S ₃₉	6,50	191	0,076	90 → 99	0,406	
S ₄₀	6,54	190	0,086	90 → 99	0,418	

Tablica D5. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 3 u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	f	λ/nm	prijelaz		
S ₁	3,87	0,000	321	89 → 100	0,471	n, π^*
S ₂	3,87	0,000	320	89 → 99	0,481	n, π^*
S ₃	4,06	0,000	306	98 → 99	0,534	CT1
S ₄	4,19	0,000	296	97 → 99	0,556	
S ₅	4,30	0,016	288	92 → 99	0,586	LE DNBK
S ₆	4,32	0,002	287	98 → 100	0,483	CT2
S ₇	4,39	0,002	283	98 → 99	0,325	CT3
S ₈	4,42	0,001	280	97 → 100	0,391	
S ₉	4,50	0,002	276	98 → 100	0,370	CT4
S ₁₀	4,51	0,039	275	95 → 99	0,520	
S ₁₁	4,61	0,002	269	94 → 99	0,394	
S ₁₂	4,69	0,001	264	92 → 100	0,627	
S ₁₃	4,79	0,085	259	95 → 100	0,355	
S ₁₄	4,81	0,226	258	90 → 100	0,398	LE DNBK
S ₁₅	4,91	0,152	252	90 → 99	0,639	LE DNBK
S ₁₆	4,96	0,035	250	98 → 102	0,630	
S ₁₇	5,02	0,140	247	95 → 100	0,460	LE DNBK
S ₁₈	5,14	0,001	241	97 → 101	0,541	
S ₁₉	5,21	0,000	238	96 → 99	0,675	
S ₂₀	5,39	0,004	230	94 → 101	0,468	
S ₂₁	5,42	0,000	229	93 → 99	0,601	
S ₂₂	5,46	0,000	227	96 → 100	0,660	
S ₂₃	5,54	0,310	224	98 → 103	0,632	LE MFGV
S ₂₄	5,68	0,001	218	93 → 100	0,610	
S ₂₅	5,78	0,012	214	98 → 101	0,503	
S ₂₆	5,80	0,000	214	88 → 100	0,433	
S ₂₇	5,81	0,000	214	88 → 99	0,434	
S ₂₈	5,88	0,009	211	98 → 104	0,552	
S ₂₉	5,92	0,002	209	91 → 99	0,646	
S ₃₀	5,94	0,016	209	95 → 101	0,440	
S ₃₁	6,12	0,019	203	84 → 99	0,553	
S ₃₂	6,12	0,052	203	92 → 101	0,479	
S ₃₃	6,16	0,020	201	91 → 100	0,664	
S ₃₄	6,23	0,738	199	85 → 99	0,472	π,π^* NO ₂
S ₃₅	6,28	0,000	197	82 → 99	0,498	
S ₃₆	6,31	0,000	197	82 → 100	0,521	
S ₃₇	6,32	0,192	196	96 → 102	0,379	
S ₃₈	6,35	0,110	195	85 → 100	0,607	
S ₃₉	6,37	0,061	195	84 → 100	0,624	
S ₄₀	6,37	0,089	195	90 → 101	0,402	

Tablica D6. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule **4** u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,16	392	0,035	97 → 99	0,667	LE DNFGV
S ₂	3,55	349	0,026	97 → 100	0,669	LE DNFGV
S ₃	3,86	321	0,001	91 → 99	0,433	
S ₄	3,87	320	0,000	91 → 100	0,469	
S ₅	4,27	291	0,000	98 → 99	0,662	CT1
S ₆	4,34	286	0,006	95 → 99	0,471	
S ₇	4,45	278	0,000	85 → 100	0,455	
S ₈	4,54	273	0,001	85 → 99	0,373	
S ₉	4,57	271	0,000	98 → 100	0,663	CT2
S ₁₀	4,77	260	0,237	92 → 99	0,529	LE DNFGV
S ₁₁	4,82	257	0,236	92 → 100	0,495	LE DNFGV
S ₁₂	4,88	254	0,171	98 → 101	0,351	LE PMBK
S ₁₃	4,91	253	0,519	98 → 101	0,535	LE PMBK
S ₁₄	4,95	251	0,015	98 → 103	0,495	
S ₁₅	5,02	247	0,018	94 → 99	0,434	
S ₁₆	5,12	242	0,000	96 → 99	0,684	
S ₁₇	5,15	241	0,336	97 → 102	0,501	LE DNFGV
S ₁₈	5,27	235	0,010	94 → 101	0,428	
S ₁₉	5,43	229	0,001	96 → 100	0,655	
S ₂₀	5,43	228	0,006	93 → 99	0,463	
S ₂₁	5,47	227	0,012	94 → 100	0,424	
S ₂₂	5,49	226	0,025	97 → 101	0,526	
S ₂₃	5,76	215	0,007	83 → 99	0,302	
S ₂₄	5,81	213	0,001	93 → 100	0,513	
S ₂₅	5,86	212	0,027	97 → 104	0,398	
S ₂₆	5,86	212	0,014	91 → 100	0,355	
S ₂₇	5,88	211	0,161	96 → 101	0,423	LE PMBK
S ₂₈	5,88	211	0,104	96 → 101	0,292	LE PMBK
S ₂₉	5,94	209	0,020	97 → 105	0,495	
S ₃₀	6,08	204	0,007	98 → 106	0,538	
S ₃₁	6,12	203	0,119	95 → 102	0,424	LE DNFGV
S ₃₂	6,14	202	0,032	83 → 99	0,423	
S ₃₃	6,16	201	0,118	84 → 99	0,573	π, π^* NO ₂
S ₃₄	6,17	201	0,000	90 → 99	0,493	
S ₃₅	6,31	196	0,016	85 → 99	0,335	
S ₃₆	6,35	195	0,001	82 → 99	0,430	
S ₃₇	6,37	195	0,007	98 → 102	0,624	
S ₃₈	6,39	194	0,006	95 → 101	0,469	
S ₃₉	6,40	194	0,000	95 → 101	0,291	
S ₄₀	6,43	193	0,025	84 → 100	0,622	

Tablica D7. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 5 u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,36	368	0,000	102 → 103	0,679	CT1
S ₂	3,61	344	0,000	102 → 104	0,680	CT2
S ₃	3,87	320	0,000	92 → 104	0,452	n, π^*
S ₄	3,87	320	0,000	92 → 103	0,450	n, π^*
S ₅	4,14	300	0,000	100 → 103	0,686	n, π^*
S ₆	4,27	290	0,000	98 → 103	0,572	n, π^*
S ₇	4,30	288	0,017	96 → 103	0,595	LE DNBK
S ₈	4,40	282	0,045	102 → 106	0,667	LE DMAF
S ₉	4,41	281	0,002	100 → 104	0,542	
S ₁₀	4,42	281	0,000	90 → 103	0,420	
S ₁₁	4,48	277	0,044	99 → 103	0,511	
S ₁₂	4,57	271	0,000	90 → 104	0,420	
S ₁₃	4,68	265	0,002	96 → 104	0,620	
S ₁₄	4,71	263	0,001	98 → 104	0,475	
S ₁₅	4,79	259	0,258	93 → 104	0,429	LE DNBK
S ₁₆	4,89	254	0,219	102 → 107	0,449	LE DMAF
S ₁₇	4,91	252	0,144	93 → 103	0,582	LE DNBK
S ₁₈	4,95	251	0,005	102 → 105	0,601	
S ₁₉	4,99	248	0,179	93 → 104	0,456	LE DNBK
S ₂₀	5,03	246	0,000	101 → 103	0,682	
S ₂₁	5,09	244	0,349	102 → 108	0,499	LE DMAF
S ₂₂	5,16	241	0,000	100 → 105	0,550	
S ₂₃	5,24	237	0,000	97 → 103	0,527	
S ₂₄	5,28	235	0,000	101 → 104	0,679	
S ₂₅	5,46	227	0,000	98 → 105	0,559	
S ₂₆	5,50	225	0,003	97 → 104	0,543	
S ₂₇	5,58	222	0,006	102 → 111	0,399	
S ₂₈	5,70	217	0,001	102 → 112	0,510	
S ₂₉	5,80	214	0,000	91 → 104	0,435	
S ₃₀	5,81	214	0,000	91 → 103	0,437	
S ₃₁	5,82	213	0,052	102 → 117	0,415	
S ₃₂	5,83	213	0,002	102 → 112	0,417	
S ₃₃	5,87	211	0,008	95 → 103	0,556	
S ₃₄	5,89	211	0,015	99 → 105	0,432	
S ₃₅	5,93	209	0,029	102 → 118	0,329	
S ₃₆	6,11	203	0,019	95 → 104	0,597	
S ₃₇	6,12	203	0,007	102 → 116	0,276	
S ₃₈	6,12	203	0,015	88 → 103	0,490	
S ₃₉	6,12	202	0,016	94 → 103	0,525	
S ₄₀	6,13	202	0,009	89 → 103	0,354	

Tablica D8. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule **6** u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,13	396	0,035	101 → 103	0,692	LE DNFGV
S ₂	3,34	371	0,000	102 → 103	0,687	CT1
S ₃	3,52	352	0,027	101 → 104	0,692	LE DNFGV
S ₄	3,64	341	0,000	102 → 104	0,685	CT2
S ₅	3,86	321	0,001	92 → 104	0,467	
S ₆	3,87	320	0,000	93 → 104	0,473	
S ₇	4,27	291	0,794	102 → 105	0,689	LE DMABK
S ₈	4,32	287	0,004	99 → 103	0,496	
S ₉	4,45	278	0,000	90 → 104	0,455	
S ₁₀	4,50	275	0,031	102 → 107	0,654	
S ₁₁	4,53	274	0,001	90 → 103	0,394	
S ₁₂	4,76	260	0,168	95 → 103	0,529	LE DNFGV
S ₁₃	4,81	258	0,202	95 → 104	0,466	LE DNFGV
S ₁₄	4,87	255	0,212	99 → 104	0,407	LE DNFGV
S ₁₅	4,95	250	0,000	100 → 103	0,684	
S ₁₆	5,01	248	0,022	95 → 103	0,406	
S ₁₇	5,04	246	0,029	102 → 110	0,586	
S ₁₈	5,12	242	0,344	101 → 106	0,539	LE DNFGV
S ₁₉	5,26	236	0,000	100 → 104	0,685	
S ₂₀	5,32	233	0,008	98 → 103	0,539	
S ₂₁	5,36	231	0,001	98 → 105	0,540	
S ₂₂	5,45	228	0,026	98 → 104	0,442	
S ₂₃	5,47	227	0,002	102 → 106	0,664	
S ₂₄	5,55	223	0,120	100 → 105	0,640	LE DMABK
S ₂₅	5,64	220	0,017	101 → 105	0,622	
S ₂₆	5,69	218	0,003	98 → 104	0,480	
S ₂₇	5,71	217	0,004	102 → 112	0,510	
S ₂₈	5,73	216	0,006	91 → 103	0,394	
S ₂₉	5,76	215	0,000	102 → 113	0,513	
S ₃₀	5,83	213	0,048	101 → 108	0,532	
S ₃₁	5,86	212	0,000	93 → 103	0,438	
S ₃₂	5,88	211	0,002	92 → 103	0,438	
S ₃₃	5,91	210	0,023	101 → 109	0,501	
S ₃₄	5,96	208	0,001	96 → 103	0,626	
S ₃₅	5,99	207	0,001	102 → 118	0,376	
S ₃₆	6,06	205	0,067	102 → 118	0,473	
S ₃₇	6,09	203	0,062	99 → 106	0,419	
S ₃₈	6,11	203	0,011	94 → 103	0,567	
S ₃₉	6,14	202	0,037	87 → 103	0,457	
S ₄₀	6,16	201	0,139	89 → 103	0,467	

Tablica D9. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 7 u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,87	321	0,000	93 → 105	0,464	n- π^*
S ₂	3,87	320	0,000	93 → 104	0,485	n- π^*
S ₃	3,96	313	0,000	103 → 104	0,635	CT1
S ₄	4,19	296	0,000	101 → 104	0,650	
S ₅	4,22	294	0,000	103 → 105	0,627	CT2
S ₆	4,31	288	0,017	97 → 104	0,605	LE DNBK
S ₇	4,34	286	0,003	99 → 104	0,461	
S ₈	4,35	285	0,161	103 → 106	0,678	LE NAFT
S ₉	4,43	280	0,001	91 → 104	0,403	
S ₁₀	4,46	278	0,000	101 → 105	0,499	
S ₁₁	4,48	277	0,002	103 → 108	0,495	
S ₁₂	4,52	274	0,042	100 → 104	0,512	
S ₁₃	4,60	270	0,000	91 → 105	0,381	
S ₁₄	4,70	264	0,001	97 → 105	0,625	
S ₁₅	4,78	259	0,002	99 → 105	0,497	
S ₁₆	4,81	258	0,314	95 → 105	0,462	LE DNBK
S ₁₇	4,86	255	0,000	102 → 104	0,679	
S ₁₈	4,92	252	0,148	95 → 104	0,634	LE DNBK
S ₁₉	5,02	247	0,133	100 → 105	0,448	LE DNBK
S ₂₀	5,11	243	0,000	102 → 105	0,677	
S ₂₁	5,16	240	0,000	101 → 107	0,547	
S ₂₂	5,34	232	0,000	98 → 104	0,545	
S ₂₃	5,38	231	0,001	103 → 107	0,422	
S ₂₄	5,50	225	0,034	100 → 106	0,552	
S ₂₅	5,59	222	0,011	98 → 105	0,519	
S ₂₆	5,64	220	1,009	102 → 106	0,446	LE NAFT
S ₂₇	5,67	219	0,185	103 → 107	0,456	CT
S ₂₈	5,78	214	0,009	103 → 109	0,490	
S ₂₉	5,80	214	0,000	92 → 105	0,429	
S ₃₀	5,80	214	0,000	92 → 104	0,431	
S ₃₁	5,84	212	0,019	103 → 112	0,430	
S ₃₂	5,90	210	0,053	100 → 107	0,396	
S ₃₃	5,92	209	0,012	96 → 104	0,620	
S ₃₄	5,97	208	0,053	101 → 106	0,471	
S ₃₅	6,11	203	0,330	102 → 108	0,525	LE NAFT
S ₃₆	6,12	203	0,023	89 → 104	0,555	
S ₃₇	6,13	202	0,084	90 → 104	0,380	
S ₃₈	6,15	202	0,010	96 → 105	0,636	
S ₃₉	6,19	200	0,014	100 → 108	0,343	
S ₄₀	6,20	200	0,009	94 → 104	0,634	

Tablica D8. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 8 u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,57	347	0,030	101 → 104	0,683	LE DNFGV
S ₂	3,84	323	0,001	95 → 104	0,430	LE DNFGV
S ₃	3,84	323	0,001	94 → 104	0,468	
S ₄	3,86	322	0,000	103 → 104	0,684	
S ₅	4,06	305	0,095	101 → 105	0,563	CT1
S ₆	4,09	304	0,110	103 → 106 π	0,569	LE NAFT
S ₇	4,24	292	0,000	103 → 105	0,684	CT2
S ₈	4,31	288	0,002	88 → 105	0,370	
S ₉	4,35	285	0,015	102 → 106	0,567	
S ₁₀	4,36	284	0,000	92 → 105	0,418	
S ₁₁	4,63	268	0,003	102 → 104	0,481	
S ₁₂	4,66	266	0,002	102 → 104	0,489	
S ₁₃	5,02	247	0,106	97 → 104	0,397	LE DNFGV
S ₁₄	5,02	247	0,031	102 → 105	0,585	LE DNFGV
S ₁₅	5,06	245	0,003	100 → 106	0,484	LE DNFGV
S ₁₆	5,09	244	0,042	101 → 107	0,347	
S ₁₇	5,20	239	0,209	96 → 105	0,443	
S ₁₈	5,38	231	0,091	98 → 104	0,296	
S ₁₉	5,40	230	0,083	101 → 107	0,381	LE DNFGV
S ₂₀	5,47	227	0,057	103 → 111	0,599	
S ₂₁	5,51	225	0,453	103 → 109	0,447	LE NAFT
S ₂₂	5,54	224	0,032	96 → 104	0,389	
S ₂₃	5,58	222	0,136	101 → 106	0,568	LE NAFT
S ₂₄	5,70	218	0,001	95 → 104	0,486	
S ₂₅	5,73	216	0,002	103 → 107	0,621	
S ₂₆	5,78	215	0,055	101 → 108	0,577	
S ₂₇	5,80	214	0,052	98 → 106	0,383	
S ₂₈	5,82	213	0,009	94 → 105	0,464	
S ₂₉	5,83	213	0,005	98 → 104	0,434	
S ₃₀	5,85	212	0,001	100 → 105	0,423	
S ₃₁	5,88	211	0,005	103 → 113	0,583	
S ₃₂	5,99	207	0,012	85 → 104	0,358	
S ₃₃	6,02	206	0,018	96 → 105	0,393	
S ₃₄	6,04	205	0,063	91 → 104	0,532	LE NAFT
S ₃₅	6,09	203	0,081	89 → 104	0,519	
S ₃₆	6,11	203	0,005	88 → 105	0,302	
S ₃₇	6,12	203	0,013	103 → 108	0,584	
S ₃₈	6,14	202	0,048	99 → 107	0,278	
S ₃₉	6,15	202	0,446	102 → 111	0,425	
S ₄₀	6,17	201	0,010	101 → 110	0,449	LE NAFT

Tablica D91. Izračunate pobudne energije i druga svojstva singletnih pobuđenih stanja molekule 8' u acetonitrilu korištenjem TD CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) metode.

stanje	E_{exc}/eV	λ/nm	f	prijelaz		
S ₁	3,479	356,3823	0,0002	103 → 104	0,67381	CT1
S ₂	3,599	344,4996	0,0465	100 → 104	0,48955	LE DNFGV
S ₃	3,865	320,7902	0,0002	103 → 105	0,63352	CT2
S ₄	3,87	320,3757	0,0007	94 → 104	0,48792	
S ₅	3,871	320,293	0,0008	93 → 104	0,45971	
S ₆	4,041	306,8186	0,0231	100 → 105	0,48237	
S ₇	4,218	293,9436	0,0012	101 → 104	0,47877	
S ₈	4,271	290,296	0,1928	103 → 106	0,68979	LE NAFTA
S ₉	4,347	285,2206	0,0001	102 → 104	0,64985	
S ₁₀	4,441	279,1835	0,0008	85 → 105	0,41798	
S ₁₁	4,444	278,9951	0,0012	102 → 106	0,5086	
S ₁₂	4,458	278,1189	0,0001	85 → 104	0,44269	
S ₁₃	4,693	264,1922	0,0012	99 → 104	0,57968	
S ₁₄	4,697	263,9672	0,0011	102 → 105	0,37508	
S ₁₅	4,726	262,3475	0,0046	98 → 104	0,57767	
S ₁₆	4,744	261,352	0,003	102 → 105	0,42643	
S ₁₇	4,88	254,0685	0,1677	95 → 104	0,62186	LE DNFGV
S ₁₈	4,947	250,6275	0,3121	95 → 105	0,63526	LE DNFGV
S ₁₉	5,027	246,639	0,0064	101 → 106	0,53521	
S ₂₀	5,12	242,159	0,0014	99 → 105	0,64897	
S ₂₁	5,182	239,2617	0,0092	98 → 105	0,62607	
S ₂₂	5,237	236,7489	0,0173	99 → 106	0,56892	
S ₂₃	5,27	235,2664	0,0224	96 → 104	0,55897	
S ₂₄	5,353	231,6185	0,2297	100 → 107	0,43105	LE DNFGV
S ₂₅	5,394	229,858	0,0094	103 → 107	0,66626	
S ₂₆	5,481	226,2095	0,148	103 → 111	0,5254	LE NAFTA
S ₂₇	5,556	223,1559	0,0042	97 → 104	0,65505	
S ₂₈	5,58	222,1961	1,1053	103 → 108	0,46095	LE NAFTA
S ₂₉	5,656	219,2104	0,0555	86 → 104	0,40887	
S ₃₀	5,744	215,852	0,0017	103 → 112	0,43641	
S ₃₁	5,767	214,9912	0,0097	96 → 105	0,60737	
S ₃₂	5,805	213,5838	0,0013	94 → 105	0,47347	
S ₃₃	5,818	213,1066	0,1267	98 → 106	0,53856	LE NAFTA
S ₃₄	5,85	211,9409	0,0105	93 → 105	0,44078	
S ₃₅	5,903	210,038	0,0303	101 → 107	0,41095	
S ₃₆	5,96	208,0292	0,008	97 → 105	0,59613	
S ₃₇	6,019	205,99	0,06	102 → 111	0,3998	
S ₃₈	6,08	203,9234	0,0876	89 → 104	0,42774	
S ₃₉	6,088	203,6554	0,0369	97 → 106	0,55097	
S ₄₀	6,095	203,4215	0,2705	102 → 108	0,45152	

Tablica D12. Geometrije kompleksa **1** - **2** optimirane u osnovnom stanju u plinskoj fazi B3LYP/6-311+G(d,p) metodom u obliku xyz koordinata izraženima u Å.

1 (plinska faza, ionsko sučelje)				1' (plinska faza, neionsko sučelje)			
C	-6,205852	1,163196	1,002224	C	-5,739576	1,470884	1,231811
C	-5,291944	0,113563	0,922287	C	-4,877108	0,379776	1,145651
C	-4,186256	0,216487	0,070489	C	-4,069514	0,201531	0,012571
C	-3,982751	1,388593	-0,665462	C	-4,130435	1,147099	-1,018625
C	-4,891598	2,437373	-0,564627	C	-4,990603	2,238638	-0,924528
C	-6,010953	2,325729	0,259690	C	-5,801023	2,404099	0,197845
N	-3,207970	-0,812008	-0,022080	N	-3,140205	-0,868148	-0,071531
C	-3,447363	-2,102501	-0,257567	C	-3,554024	-2,099638	-0,175281
N	-2,430014	-2,956847	-0,293036	N	-2,675176	-3,135068	-0,062928
N	-4,716310	-2,555194	-0,436919	N	-4,859342	-2,454081	-0,422601
O	-0,680683	0,012525	-0,136620	O	-0,691041	-0,032536	-0,074224
C	0,231173	-0,853444	-0,061388	C	0,247751	-0,940114	-0,026870
C	1,659622	-0,337349	-0,019842	C	1,640073	-0,368825	-0,006103
O	0,078207	-2,100362	-0,018557	O	0,068282	-2,151328	-0,001520
H	-3,107594	1,470385	-1,298944	H	-3,495339	1,017241	-1,887343
H	-4,723983	3,344114	-1,134200	H	-5,025103	2,962969	-1,730632
H	-6,718177	3,143459	0,332413	H	-6,466912	3,256063	0,270362
H	-7,058831	1,077351	1,665626	H	-6,354059	1,598502	2,116204
H	-5,418802	-0,765728	1,542713	H	-4,806276	-0,328379	1,964233
H	-2,186605	-0,502980	-0,047643	H	-1,668760	-0,444116	-0,072450
H	-5,448046	-1,884328	-0,614753	H	-5,546148	-1,717258	-0,366158
H	-4,855339	-3,485676	-0,794577	H	-5,168985	-3,353295	-0,087810
H	-1,427066	-2,628047	-0,164076	H	-1,684691	-2,889910	-0,016302
H	-2,598406	-3,920502	-0,530253	H	-2,893572	-3,982978	-0,562985
C	2,724468	-1,235126	0,060504	C	2,722510	-1,248936	0,034600
C	4,024118	-0,742403	0,096648	C	4,010510	-0,730651	0,054125
C	4,308807	0,615975	0,054859	C	4,265738	0,634122	0,034855
C	3,226978	1,482537	-0,026085	C	3,166821	1,480917	-0,005986
C	1,911406	1,034021	-0,063315	C	1,859440	1,009656	-0,026486
H	2,530697	-2,297920	0,094069	H	2,553906	-2,316807	0,050792
H	5,324466	0,981422	0,083896	H	5,274682	1,019537	0,050853
H	1,087602	1,730898	-0,124734	H	1,029242	1,700658	-0,057431
N	3,493888	2,940706	-0,075643	N	3,403600	2,946927	-0,028914
N	5,155988	-1,697473	0,181638	N	5,163313	-1,665944	0,096575
O	4,887861	-2,890395	0,208424	O	4,915799	-2,862622	0,106316
O	6,287121	-1,232092	0,219370	O	6,283373	-1,176713	0,118723
O	4,661376	3,304204	-0,028771	O	4,564381	3,329424	-0,003271
O	2,530105	3,689039	-0,161065	O	2,422121	3,673853	-0,072400

2 (plinska faza, neutralno sučelje)

C	-3,554783	-0,194338	0,782505
C	-2,476542	-1,018661	0,483798
C	-1,459003	-0,554501	-0,368268
C	-1,562547	0,752684	-0,874569
C	-2,655771	1,537707	-0,536976
C	-3,678927	1,097283	0,292103
N	-0,308768	-1,295521	-0,644769
C	-0,362330	-2,515221	-1,115620
N	0,753608	-3,283444	-1,117161
N	-1,483407	-3,086993	-1,665556
O	1,975796	0,077689	-0,056713
C	3,088568	-0,644981	-0,062702
C	4,313984	0,121711	0,294821
O	3,111831	-1,839082	-0,337842
H	-0,791249	1,148593	-1,520538
N	-2,741816	2,914080	-1,091692
H	-4,519119	1,725979	0,543979
N	-4,618172	-0,717058	1,677941
H	-2,422044	-2,000521	0,933834
H	1,175595	-0,490741	-0,289165
H	-2,354277	-2,585368	-1,603617
H	-1,561187	-4,091807	-1,663482
H	1,627858	-2,838273	-0,820448
H	0,829376	-4,012984	-1,808470
C	5,542493	-0,548380	0,318235
C	6,705273	0,139196	0,648067
C	6,647956	1,499085	0,956062
C	5,425654	2,170415	0,933924
C	4,259533	1,485888	0,604450
H	5,565800	-1,603635	0,076501
H	7,655447	-0,382188	0,665677
H	7,555053	2,034741	1,213149
H	5,381594	3,226661	1,173358
H	3,306853	1,998559	0,584799
O	-3,709882	3,589316	-0,773566
O	-1,839871	3,281871	-1,830546
O	-5,512310	0,049887	2,001277
O	-4,533211	-1,886405	2,030900

Tablica D10 Geometrije kompleksa **I - 8** optimirane u osnovnom stanju u acetonitrilu B3LYP/6-311+G(d,p) metodom u obliku xyz koordinata izraženima u Å. Otapalo je modelirano PCM metodom.

1 (acetonitril, ionsko sučelje)				2 (acetonitril, neionsko sučelje)			
C	-6,113273	1,211446	1,221385	C	-3,538914	-0,131534	0,741654
C	-5,191669	0,175996	1,075202	C	-2,499323	-1,006024	0,451564
C	-4,245771	0,228088	0,046320	C	-1,446488	-0,586475	-0,383047
C	-4,210071	1,329132	-0,814287	C	-1,484383	0,727422	-0,881676
C	-5,122006	2,369360	-0,648516	C	-2,543733	1,563109	-0,552977
C	-6,080461	2,310273	0,363352	C	-3,598380	1,167974	0,257818
N	-3,268520	-0,799761	-0,109843	N	-0,324136	-1,367687	-0,647717
C	-3,532574	-2,101160	-0,291994	C	-0,417210	-2,623577	-1,040323
N	-2,518739	-2,965975	-0,321990	N	0,690694	-3,396366	-1,013474
N	-4,793139	-2,536175	-0,435685	N	-1,574298	-3,211232	-1,450049
O	-0,632028	0,031917	-0,216038	O	1,922637	-0,018044	-0,112395
C	0,269928	-0,838674	-0,105817	C	3,048366	-0,711427	-0,064001
C	1,706770	-0,329184	-0,045940	C	4,251236	0,095609	0,289823
O	0,108392	-2,083259	-0,040141	O	3,105335	-1,917061	-0,290287
H	-3,471308	1,363961	-1,606284	H	-0,689412	1,085294	-1,520216
H	-5,087243	3,221942	-1,316767	N	-2,556649	2,937948	-1,095727
H	-6,793189	3,117378	0,485651	H	-4,412773	1,831589	0,500447
H	-6,845945	1,164356	2,018612	N	-4,630193	-0,599055	1,622997
H	-5,197051	-0,660135	1,764377	H	-2,501025	-1,996890	0,882282
H	-2,268027	-0,506341	-0,163288	H	1,118198	-0,609932	-0,338761
H	-5,557219	-1,885180	-0,519304	H	-2,343479	-2,630728	-1,744985
H	-4,990484	-3,515319	-0,562656	H	-1,549141	-4,139306	-1,843321
H	-1,538285	-2,644738	-0,207744	H	1,574728	-2,952776	-0,763889
H	-2,687727	-3,924752	-0,582153	H	0,729324	-4,235177	-1,570816
C	2,766390	-1,229750	0,058964	C	5,498470	-0,538998	0,344687
C	4,069086	-0,745059	0,113175	C	6,639199	0,187122	0,672204
C	4,364491	0,610290	0,066762	C	6,541927	1,552228	0,948520
C	3,288732	1,480862	-0,038945	C	5,301370	2,189288	0,896267
C	1,970896	1,039287	-0,096316	C	4,158060	1,465566	0,567533
H	2,567624	-2,290831	0,097550	H	5,560618	-1,598209	0,129008
H	5,381041	0,969761	0,110256	H	7,602240	-0,308352	0,712580
H	1,154159	1,741506	-0,179018	H	7,430755	2,117847	1,204210
N	3,563472	2,931089	-0,092201	H	5,225316	3,248763	1,111504
N	5,188061	-1,702889	0,223116	H	3,194372	1,955881	0,526114
O	4,920255	-2,898165	0,229371	O	-3,504617	3,659376	-0,808149
O	6,324578	-1,251170	0,302154	O	-1,619252	3,284937	-1,804129
O	4,732520	3,295852	-0,044039	O	-5,517692	0,196174	1,908368
O	2,607896	3,692191	-0,181691	O	-4,591266	-1,757251	2,021013

3 (acetonitril, ionsko sučelje)				4 (acetonitril, neionsko sučelje)			
C	-5,459789	0,321954	1,345175	C	4,125727	-0,236999	0,860610
C	-4,382827	-0,546702	1,249872	C	3,224965	0,784215	0,586394
C	-3,622480	-0,602404	0,075068	C	2,196006	0,574878	-0,351211
C	-3,947923	0,234712	-0,989689	C	2,112990	-0,686110	-0,967452
C	-5,019551	1,123083	-0,897453	C	3,035399	-1,674655	-0,650332
C	-5,784338	1,165395	0,273003	C	4,064905	-1,487473	0,261282
N	-2,487573	-1,471001	-0,021798	N	1,201181	1,513089	-0,613914
C	-2,567636	-2,798639	-0,163558	C	1,478567	2,773866	-0,884144
N	-1,446266	-3,520880	-0,189268	N	0,476647	3,679184	-0,861784
N	-3,760736	-3,401341	-0,282625	N	2,728900	3,237652	-1,160771
O	0,011985	-0,266059	-0,070913	O	-1,238986	0,435968	-0,286839
C	1,029381	-1,005878	-0,050881	C	-2,266209	1,274125	-0,236504
C	2,383552	-0,302382	-0,019570	C	-3,575354	0,624864	0,007935
O	1,045951	-2,262516	-0,054545	O	-2,142257	2,489448	-0,380393
H	-3,359095	0,196435	-1,898634	H	1,331832	-0,884277	-1,687389
H	-5,245557	1,764636	-1,737734	N	2,924797	-2,988072	-1,319359
O	-6,851679	1,987267	0,465204	H	4,772992	-2,267001	0,492510
H	-6,054162	0,370853	2,249549	N	5,195597	0,011695	1,850416
H	-4,123043	-1,180590	2,089753	H	3,313789	1,726992	1,106653
H	-1,538885	-1,039760	-0,043442	H	-0,357502	0,928097	-0,432649
H	-4,610656	-2,861787	-0,246194	H	3,438206	2,585858	-1,457081
H	-3,836151	-4,405326	-0,288153	H	2,844984	4,184802	-1,486256
H	-0,517652	-3,062851	-0,135163	H	-0,472155	3,339299	-0,701750
H	-1,490367	-4,504808	-0,401849	H	0,588908	4,566368	-1,326525
C	3,562173	-1,047512	-0,003735	C	-4,733885	1,417032	0,070637
C	4,785803	-0,386272	0,023092	C	-5,970742	0,843646	0,299765
C	4,886714	0,997957	0,035453	C	-6,080769	-0,546172	0,474403
C	3,696166	1,711281	0,019577	C	-4,933712	-1,348146	0,414401
C	2,451587	1,090385	-0,007251	C	-3,694989	-0,757839	0,181939
H	3,515039	-2,126690	-0,012439	H	-4,647803	2,488131	-0,062697
H	5,844024	1,495498	0,056328	H	-6,868039	1,448655	0,349479
H	1,541572	1,672340	-0,019110	O	-7,332946	-1,016086	0,695420
N	3,762401	3,186629	0,031622	H	-4,994378	-2,419433	0,546188
N	6,030961	-1,180369	0,039473	H	-2,811305	-1,380839	0,136386
O	5,931698	-2,401227	0,028449	O	3,755674	-3,845086	-1,041688
O	7,097058	-0,576213	0,063040	O	2,008817	-3,151806	-2,116383
O	4,869581	3,711622	0,057184	O	5,959620	-0,909584	2,113340
O	2,706538	3,807385	0,015334	O	5,263723	1,126031	2,355297
C	-7,226366	2,884134	-0,584836	C	-7,523003	-2,422951	0,888009
H	-8,086694	3,433931	-0,209325	H	-8,590965	-2,555293	1,046076
H	-6,416925	3,583205	-0,812518	H	-7,210908	-2,985452	0,004209

H -7,508806 2,336905 -1,488524				H -6,976040 -2,775497 1,766308			
4' (acetonitril, ionsko sučelje)				5 (acetonitril, ionsko sučelje)			
C	-4,320758	0,240321	0,598570	C	-5,049477	0,298117	1,213534
C	-3,422446	-0,794658	0,367596	C	-3,927797	-0,520261	1,186270
C	-2,224816	-0,516867	-0,301746	C	-3,302099	-0,841850	-0,020133
C	-1,948170	0,802066	-0,688105	C	-3,816112	-0,309175	-1,204100
C	-2,873194	1,797802	-0,411853	C	-4,932981	0,515517	-1,191096
C	-4,082179	1,553398	0,224140	C	-5,595648	0,832428	0,020449
N	-1,233617	-1,479577	-0,539831	N	-2,118162	-1,652757	-0,040632
C	-1,406022	-2,789170	-0,814897	C	-2,132525	-2,988755	-0,052052
N	-0,347212	-3,581680	-0,725204	N	-0,978744	-3,658842	-0,037001
N	-2,608303	-3,280654	-1,157690	N	-3,299455	-3,653943	-0,091838
O	1,237653	-0,510957	-0,492922	O	0,344295	-0,335336	-0,082154
C	2,180443	-1,285959	-0,139643	C	1,389954	-1,033388	-0,055653
C	3,543162	-0,678339	0,064361	C	2,715608	-0,276438	-0,027323
O	2,047528	-2,527825	0,050025	O	1,457841	-2,288662	-0,049083
H	-1,021793	1,042687	-1,190392	H	-3,330374	-0,536841	-2,146409
N	-2,564398	3,184221	-0,826630	H	-5,288539	0,913803	-2,130611
H	-4,792995	2,340702	0,419521	N	-6,727332	1,620185	0,036820
N	-5,586290	-0,071584	1,299132	H	-5,496027	0,526090	2,170776
H	-3,655305	-1,786965	0,724137	H	-3,527372	-0,908420	2,116329
H	-0,223697	-1,127923	-0,526911	H	-1,191828	-1,180718	-0,062737
H	-3,325515	-2,668575	-1,514777	H	-4,165952	-3,144405	-0,016512
H	-2,701694	-4,258895	-1,384640	H	-3,326613	-4,652386	0,036773
H	0,576765	-3,201961	-0,404785	H	-0,071523	-3,157494	-0,046795
H	-0,394230	-4,521686	-1,087697	H	-0,981566	-4,662665	-0,120606
C	4,637085	-1,476544	0,432759	C	3,922832	-0,973803	0,004789
C	5,893507	-0,923355	0,622749	C	5,119045	-0,264068	0,031564
C	6,088942	0,454981	0,447348	C	5,164920	1,123105	0,028382
C	5,009360	1,266047	0,079481	C	3,947135	1,788215	-0,004082
C	3,752561	0,691798	-0,107785	C	2,728428	1,117998	-0,031826
H	4,486812	-2,540296	0,568510	H	3,918755	-2,054032	0,008703
H	6,739199	-1,538838	0,907000	H	6,101564	1,658523	0,050226
O	7,356257	0,908063	0,655832	H	1,795968	1,662888	-0,056517
H	5,134164	2,330886	-0,062180	N	3,955162	3,264973	-0,008006
H	2,916391	1,317875	-0,393197	N	6,394678	-1,007600	0,066467
O	-3,406784	4,045416	-0,608557	O	6,344076	-2,231512	0,073067
O	-1,484613	3,392817	-1,364035	O	7,435813	-0,361244	0,086879
O	-6,356202	0,852764	1,525169	O	5,040349	3,833412	0,030644
O	-5,793634	-1,236747	1,613209	O	2,876300	3,843569	-0,049649
C	7,623166	2,303732	0,493004	C	-7,139268	2,317895	-1,175360
H	8,682222	2,428791	0,708749	C	-7,257046	2,096452	1,309009

H 7,418439 2,627312 -0,531401
H 7,034480 2,902053 1,193977

H -8,072525 2,842722 -0,980220
H -6,393547 3,051352 -1,511146
H -7,320253 1,613965 -1,991629
H -8,169045 2,660141 1,122125
H -7,513269 1,261167 1,965798
H -6,550071 2,748441 1,839932

6 (acetonitril, neionsko sučelje)

C -4,477784 0,250022 0,882804
C -3,584060 -0,775574 0,601832
C -2,559724 -0,571121 -0,342452
C -2,475436 0,690388 -0,958468
C -3,391191 1,682910 -0,635092
C -4,415384 1,500494 0,283625
N -1,570927 -1,511873 -0,612406
C -1,852320 -2,772969 -0,874190
N -0,850302 -3,678653 -0,858527
N -3,106446 -3,238103 -1,135393
O 0,899701 -0,439643 -0,313290
C 1,924837 -1,290847 -0,284983
C 3,235946 -0,661423 -0,065474
O 1,772857 -2,505891 -0,432398
H -1,697651 0,885271 -1,682920
N -3,279123 2,995965 -1,304512
H -5,118100 2,283279 0,519995
N -5,541873 0,006159 1,879951
H -3,674219 -1,718074 1,122325
H 0,019777 -0,925541 -0,446329
H -3,816905 -2,586380 -1,429295
H -3,223970 -4,184514 -1,462654
H 0,101241 -3,335474 -0,715913
H -0,968412 -4,567002 -1,319663
C 4,392657 -1,456600 -0,027157
C 5,643330 -0,905484 0,178355
C 5,803189 0,495194 0,360121
C 4,628451 1,293705 0,321677
C 3,385533 0,723820 0,113552
H 4,297181 -2,527330 -0,162046
H 6,503650 -1,559215 0,199502
N 7,035478 1,050902 0,563190
H 4,693195 2,364188 0,455808
H 2,510724 1,361281 0,089516
O -4,102191 3,857884 -1,018557

7 (acetonitril, ionsko sučelje)

C 5,517902 2,348459 -0,849725
C 5,081659 1,364734 0,077699
C 4,026472 0,473828 -0,303759
C 3,457670 0,598982 -1,598803
C 3,906431 1,562963 -2,471577
C 4,944240 2,447602 -2,094889
C 3,595802 -0,506250 0,642747
C 4,181633 -0,590661 1,886837
C 5,232707 0,282735 2,246966
C 5,669136 1,240647 1,364425
N 2,516391 -1,381396 0,298773
C 2,657598 -2,688843 0,046615
N 3,876283 -3,251245 0,017197
N 1,573080 -3,425234 -0,193931
H 3,823998 -1,328386 2,595656
H 5,681291 0,196026 3,229364
H 6,469718 1,918109 1,640746
H 4,689730 -2,709848 0,263116
H 3,981332 -4,250361 -0,055282
H 0,627485 -2,998088 -0,206310
H 1,673723 -4,388774 -0,470474
H 2,663880 -0,074894 -1,895479
H 3,463200 1,646605 -3,457282
H 5,285845 3,202608 -2,793572
H 6,315771 3,022266 -0,556702
H 1,555249 -0,977656 0,233674
O -0,012187 -0,263557 0,185259
O -0,959095 -2,262719 -0,215333
C -0,996296 -1,024414 -0,004408
C -2,376862 -0,375777 0,027926
C -3,519294 -1,146921 -0,183865
C -4,769172 -0,537697 -0,145120
C -4,931570 0,819132 0,098118
C -3,775780 1,559514 0,304250
C -2,506513 0,990846 0,273392

O	-2,369893	3,154874	-2,110232	H	-3,424608	-2,206105	-0,373985
O	-6,296804	0,932341	2,152095	N	-5,975806	-1,359592	-0,368268
O	-5,614817	-1,109332	2,381727	H	-5,908745	1,276060	0,125777
C	7,173014	2,490109	0,758841	N	-3,907809	3,007222	0,565375
C	8,227010	0,210276	0,608834	H	-1,624825	1,593254	0,436909
H	8,224937	2,729901	0,894906	O	-7,067512	-0,806811	-0,300520
H	6,806096	3,050783	-0,107465	O	-5,820922	-2,550531	-0,609381
H	6,627968	2,831106	1,645947	O	-2,882903	3,650623	0,754713
H	9,097971	0,839821	0,775256	O	-5,035206	3,487698	0,578869
H	8,175401	-0,520971	1,422947				
H	8,374220	-0,331168	-0,331755				

8 (acetonitril, neionsko sučelje)**8' (acetonitril, ionsko sučelje)**

6	-2,156046	-0,619125	-0,462988	C	-2,162077	-0,694476	-0,303105
6	-2,111353	0,696515	-0,952372	C	-1,916921	0,536593	-0,925451
6	-3,014289	1,640602	-0,476873	C	-2,831943	1,567805	-0,770345
6	-3,985038	1,351872	0,471751	C	-4,000933	1,438028	-0,034257
6	-4,009240	0,044016	0,939475	C	-4,207545	0,210019	0,574886
6	-3,125084	-0,936527	0,506764	C	-3,315286	-0,850483	0,474342
1	-1,377922	0,967116	-1,703620	H	-1,024009	0,684510	-1,516334
7	-2,949316	3,015031	-1,013442	N	-2,557084	2,863006	-1,431001
1	-4,680593	2,100846	0,826743	H	-4,705972	2,248479	0,063442
7	-5,016971	-0,312322	1,959303	N	-5,427604	0,027685	1,392109
1	-3,169964	-1,933830	0,929751	H	-3,517350	-1,766661	1,009378
7	-1,174909	-1,526187	-0,864739	N	-1,182932	-1,692641	-0,429042
6	-1,487532	-2,719426	-1,336813	C	-1,375490	-3,025987	-0,506062
1	0,353319	-1,055015	-0,498374	H	-0,175011	-1,356842	-0,488849
7	-0,523095	-3,662524	-1,416757	N	-0,321048	-3,812004	-0,339724
7	-2,738324	-3,080010	-1,727513	N	-2,592456	-3,545896	-0,732301
1	-3,414076	-2,366175	-1,978785	H	-3,322789	-2,984156	-1,141543
1	-2,871898	-3,986145	-2,169826	H	-2,705041	-4,546031	-0,797706
1	0,426749	-3,389866	-1,168790	H	0,614822	-3,405322	-0,102725
1	-0,642139	-4,446697	-2,052088	H	-0,387428	-4,792396	-0,566449
8	1,239215	-0,626053	-0,194923	O	1,319562	-0,754085	-0,558391
8	2,121009	-2,622509	-0,689991	O	2,110118	-2,695869	0,225011
6	2,250953	-1,471287	-0,278377	C	2,252695	-1,491087	-0,119959
6	3,569531	-0,954234	0,207291	C	3,650106	-0,905920	-0,035020
6	4,411944	-1,904444	0,758350	C	4,704028	-1,736280	-0,365306
6	5,664870	-1,557165	1,300353	C	6,038641	-1,277777	-0,365404
6	6,082589	-0,248836	1,267710	C	6,319513	0,016036	-0,000326
6	5,270580	0,759605	0,686146	C	5,277198	0,902218	0,378382
6	3,983672	0,421545	0,143264	C	3,913919	0,450363	0,353704
1	4,086325	-2,939364	0,786342	H	4,490719	-2,762510	-0,637786

1	6,290901	-2,327486	1,742756	H	6,837004	-1,953341	-0,650967
1	7,048100	0,034832	1,681859	H	7,342355	0,377748	0,010043
8	-5,052433	-1,471820	2,354386	O	-5,593071	-1,055695	1,938115
8	-5,769565	0,568830	2,358325	O	-6,204127	0,970085	1,475707
8	-3,767859	3,831977	-0,606872	O	-3,397492	3,746714	-1,323824
8	-2,081147	3,270435	-1,839421	O	-1,505125	2,978923	-2,045707
6	5,728547	2,103829	0,626602	C	5,566207	2,232117	0,788927
6	4,965107	3,085496	0,043263	C	4,562534	3,088476	1,171240
6	3,707256	2,755429	-0,510764	C	3,219448	2,645404	1,159057
6	3,228990	1,465209	-0,462773	C	2,902994	1,366796	0,761148
1	6,704039	2,337311	1,047905	H	6,601318	2,557387	0,799506
1	5,325252	4,110219	-0,000288	H	4,795408	4,099847	1,484827
1	3,110080	3,531542	-0,983352	H	2,430175	3,322753	1,466242
1	2,263630	1,239474	-0,890290	H	1,872224	1,043829	0,742618

Tablica D14. Geometrije kompleksa 5 i 8 optimirane u osnovnom i elektronski pobuđenim stanjima (CT1, LE1) u acetonitrilu TD-CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) metodom u obliku xyz koordinata izraženima u Å. Otapalo je modelirano PCM metodom.

5 (osnovno stanje, S ₀)				5 (CT1 stanje)				5 (LE1 stanje)			
C	-5,000070	0,345016	1,221115	C	1,366302	-1,189641	-1,621332	C	-5,511513	-0,394140	0,618272
C	-3,872170	-0,467189	1,195470	C	0,043742	-1,537350	-1,478900	C	-4,475157	-1,342828	0,388279
C	-3,279954	-0,834932	-0,015157	C	-0,393551	-2,189311	-0,306283	C	-3,235111	-0,835718	-0,144486
C	-3,832244	-0,357947	-1,206280	C	0,544775	-2,549484	0,680748	C	-3,079557	0,517594	-0,473367
C	-4,957241	0,458104	-1,195675	C	1,868338	-2,214969	0,542684	C	-4,125384	1,438670	-0,296518
C	-5,583313	0,821747	0,021701	C	2,318664	-1,495488	-0,603538	C	-5,366018	0,958649	0,256589
N	-2,094023	-1,638571	-0,035160	N	-1,743258	-2,402895	-0,011864	N	-2,133894	-1,660669	-0,352561
C	-2,112526	-2,974798	-0,038487	C	-2,772799	-2,512722	-0,896021	C	-2,145556	-2,997960	-0,570403
N	-0,959701	-3,646104	-0,042570	N	-3,958448	-2,048436	-0,535656	N	-0,992578	-3,659114	-0,462196
N	-3,282503	-3,634836	-0,051024	N	-2,572488	-3,109318	-2,070350	N	-3,270554	-3,620810	-0,956552
O	0,330916	-0,331513	-0,082315	O	-2,244728	-1,052504	2,344927	O	0,279995	-0,413844	-0,452720
C	1,380912	-1,030025	-0,053008	C	-2,609237	-0,049291	1,661129	C	1,299062	-1,084607	-0,125538
C	2,701517	-0,275837	-0,028213	C	-1,536575	0,938212	1,236677	C	2,615155	-0,330314	-0,046256
O	1,446505	-2,289196	-0,041441	O	-3,772929	0,117627	1,193673	O	1,330261	-2,316765	0,138211
H	-3,369725	-0,624059	-2,152914	H	0,206974	-3,074349	1,567602	H	-2,150985	0,833730	-0,940125
H	-5,347517	0,812682	-2,141622	H	2,563994	-2,489167	1,322647	H	-4,040500	2,435531	-0,708311
N	-6,718652	1,603392	0,037635	N	3,606536	-1,090285	-0,697162	N	-6,413240	1,830535	0,415325
H	-5,423174	0,611585	2,181705	H	1,662782	-0,638698	-2,503348	H	-6,399635	-0,715530	1,149974
H	-3,439544	-0,815654	2,129517	H	-0,666405	-1,250438	-2,245449	H	-4,476655	-2,267751	0,957711
H	-1,163227	-1,164931	-0,059799	H	-2,004004	-2,186390	0,969557	H	-1,190424	-1,196215	-0,397615
H	-4,148352	-3,119862	0,018980	H	-1,755902	-3,684040	-2,226860	H	-4,143392	-3,092231	-0,897382
H	-3,313599	-4,637420	0,056030	H	-3,293765	-3,117670	-2,778633	H	-3,325562	-4,629389	-0,893402
H	-0,049071	-3,141512	-0,047943	H	-4,032738	-1,315414	0,199295	H	-0,112394	-3,162686	-0,202417
H	-0,964898	-4,654082	-0,091273	H	-4,773683	-2,257761	-1,096695	H	-0,934898	-4,610697	-0,796115
C	3,907540	-0,975336	0,005147	C	-1,856076	1,966853	0,345249	C	3,788993	-1,004980	0,288430
C	5,102869	-0,263672	0,029112	C	-0,807567	2,718155	-0,181475	C	4,983548	-0,294594	0,350815
C	5,150809	1,123826	0,021656	C	0,529320	2,476723	0,109592	C	5,061344	1,067383	0,092956
C	3,931675	1,787226	-0,011919	C	0,828806	1,454158	1,019406	C	3,873536	1,706524	-0,235868
C	2,711788	1,118711	-0,037009	C	-0,210729	0,708594	1,600307	C	2,655547	1,038443	-0,310670
H	3,902395	-2,058164	0,012498	H	-2,881935	2,145870	0,055228	H	3,760169	-2,067598	0,494913
H	6,089792	1,660619	0,041299	H	1,322414	3,053376	-0,344071	H	5,999482	1,603434	0,145797
H	1,776542	1,663999	-0,062646	H	0,029232	-0,088150	2,290413	H	1,745467	1,564635	-0,570397
N	3,939387	3,255748	-0,019925	N	2,168186	1,140821	1,298601	N	3,913390	3,147811	-0,514998
N	6,371281	-1,003046	0,065556	N	-1,122771	3,799716	-1,119052	N	6,218337	-1,007155	0,703387
O	6,321771	-2,230654	0,073784	O	-2,306709	4,022685	-1,377270	O	6,142684	-2,212635	0,928364
O	7,415829	-0,355338	0,085903	O	-0,193582	4,441992	-1,611468	O	7,262433	-0,360433	0,754702
O	5,027574	3,826743	0,010099	O	3,101564	1,683802	0,585871	O	5,000418	3,717900	-0,449015
O	2,857531	3,836811	-0,056087	O	2,437832	0,324102	2,266879	O	2,857746	3,708088	-0,799815
C	-7,153484	2,254629	-1,188308	C	4,543682	-1,307221	0,407023	C	-6,244738	3,273406	0,508877

C	-7,204794	2,130387	1,303192	C	4,102323	-0,358143	-1,860453	C	-7,760627	1,358124	0,690233
H	-8,067013	2,814761	-0,986713	H	5,483199	-0,817635	0,162306	H	-6,812812	3,771622	-0,283689
H	-6,398854	2,951622	-1,583518	H	4,130280	-0,866843	1,318293	H	-6,634408	3,612435	1,476490
H	-7,380884	1,518027	-1,966489	H	4,725440	-2,378015	0,540433	H	-5,194993	3,547165	0,447472
H	-8,117004	2,699655	1,122245	H	5,185306	-0,459991	-1,897630	H	-8,466546	2,149423	0,431951
H	-7,452054	1,320352	1,997767	H	3,683411	-0,758285	-2,782635	H	-7,979538	0,469414	0,096643
H	-6,473209	2,792023	1,791722	H	3,843000	0,700315	-1,751839	H	-7,882041	1,120135	1,755777

8 (osnovno stanje, S₀)**8 (CT1 stanje)**

C	2,148897	0,692624	-0,288883	C	1,886951	0,676697	-0,625421
C	1,817736	-0,564833	-0,813699	C	1,391230	-0,392629	-1,369945
C	2,708167	-1,617177	-0,658418	C	1,570942	-1,710946	-0,917707
C	3,931320	-1,491085	-0,014093	C	2,316957	-1,959469	0,246516
C	4,218886	-0,236204	0,499686	C	2,829993	-0,868691	0,923194
C	3,359879	0,852097	0,394972	C	2,623960	0,461984	0,541497
H	0,875375	-0,715499	-1,327353	H	0,837531	-0,218769	-2,282969
N	2,345408	-2,930004	-1,214720	N	0,988069	-2,771326	-1,614613
H	4,615565	-2,322281	0,085441	H	2,479439	-2,971100	0,588513
N	5,493406	-0,050391	1,210824	N	3,612502	-1,119371	2,137793
H	3,634347	1,791202	0,858180	H	2,998494	1,268743	1,154952
N	1,191777	1,707615	-0,414135	N	1,484934	1,967277	-1,052794
C	1,403201	3,035948	-0,502907	C	2,032332	3,154877	-0,733084
H	0,170510	1,382974	-0,463283	H	0,518261	2,002574	-1,429003
N	0,359136	3,834676	-0,330062	N	1,216869	4,203461	-0,659444
N	2,625791	3,539208	-0,744615	N	3,346638	3,271166	-0,522496
H	3,334500	2,967038	-1,182057	H	3,979223	2,535205	-0,803202
H	2,741475	4,538833	-0,837582	H	3,747910	4,136648	-0,191170
H	-0,580985	3,432812	-0,080807	H	0,208501	4,024157	-0,511169
H	0,436810	4,817286	-0,552375	H	1,583156	5,142286	-0,589230
O	-1,273861	0,788936	-0,531312	O	-1,195275	1,736423	-1,659622
O	-2,047599	2,738399	0,257545	O	-1,349117	3,250923	-0,011468
C	-2,204815	1,530805	-0,083767	C	-1,673740	2,172287	-0,576678
C	-3,599610	0,954579	0,017511	C	-2,702775	1,328458	0,171385
C	-4,653038	1,821496	-0,200931	C	-3,531930	2,006134	1,084339
C	-5,994749	1,380829	-0,176468	C	-4,454157	1,333590	1,874994
C	-6,276646	0,064128	0,095500	C	-4,558204	-0,057141	1,794281
C	-5,230498	-0,861147	0,356304	C	-3,751998	-0,773482	0,897376
C	-3,865417	-0,426442	0,310526	C	-2,823440	-0,084287	0,053037
H	-4,430689	2,864258	-0,403093	H	-3,420002	3,080977	1,163905
H	-6,796474	2,087171	-0,371635	H	-5,084304	1,885120	2,564053
H	-7,304681	-0,289089	0,121754	H	-5,264813	-0,591572	2,421635
O	5,747624	1,067306	1,652125	O	4,086756	-0,150169	2,732459
O	6,234354	-1,023061	1,323056	O	3,763474	-2,282444	2,512354

O	3,156035	-3,845049	-1,097449	O	1,089053	-3,968587	-1,146972
O	1,252959	-3,039326	-1,764284	O	0,349250	-2,519715	-2,708003
C	-5,525497	-2,217077	0,669120	C	-3,859690	-2,189488	0,815985
C	-4,521208	-3,115104	0,939461	C	-3,090820	-2,930490	-0,079011
C	-3,171892	-2,688005	0,907743	C	-2,197106	-2,270854	-0,914591
C	-2,851307	-1,384849	0,600995	C	-2,064495	-0,865995	-0,858547
H	-6,567221	-2,527822	0,695658	H	-4,565665	-2,691638	1,470513
H	-4,758105	-4,147631	1,180133	H	-3,194793	-4,008566	-0,122120
H	-2,379444	-3,398340	1,127560	H	-1,585732	-2,810431	-1,629896
H	-1,816159	-1,069792	0,565062	H	-1,397464	-0,356849	-1,539635

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Lucija Krišto

Datum rođenja: 13. prosinca 1990.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1997–2005 Osnovna škola Dragutina Tadijanovića, Zagreb

2005–2009 Gimnazija Tituša Brezovačkog, Zagreb

2009–2014 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2015 Rektorova nagrada iz područja prirodnih znanosti za studentski rad „*Sinteza novih kinuklidinijevih spojeva kao mogućih površinski aktivnih tvari*“

2015 Nagrada Kemijskog odsjeka za izravno uključivanje u znanstveni rad studenata

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. D. Jurašin, L. Krišto, I. Križić, I. Pucić, I. Primožič, S. Tomić, *Sinteza i termička svojstva kinuklidinijevih površinski aktivnih tvari*, 10. susret mladih kemijskih inženjera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 20.-21.02.2014., Zagreb, Hrvatska.

Publikacije

1. I. Primožič, T. Hrenar, K. Baumann, L. Krišto, I. Križić, S. Tomić, *Croat. Chem. Acta*, **87** (2014) 155-162.
2. M. Skočibušić, R. Odžak, Z. Štefanić, I. Križić, L. Krišto, O. Jović, T. Hrenar, I. Primožič, D. Jurašin, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, **140** (2016) 548-559.

-
- ¹ B.K.C. Chandra, F. D'Souza, *Coord. Chem. Rev.* **322** (2016) 104-141
- ² L. Chen, P. Shenai, F. Zheng, A. Somoza, Y. Zhao., *Molecules*, **20** (2015) 15224-15272.
- ³ M. Gilbert, B. Albinsson, *Chem. Soc. Rev* **44** (2015) 845-862.
- ⁴ T. M. Clarke, J. R. Durrant, *Chem. Rev.* **110** (2010) 6736-6767.
- ⁵ C. Schmuck, H. Y. Kuchelmeister, Guanidinium Based Anion Receptors in Mirsky, V. M.; Yatsimirsky, A. K. (Eds.) *Artificial Receptors for Chemical Sensors*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011, 273-317.
- ⁶ K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **105** (2005) 67-113.
- ⁷ M. D. Best, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 3-15.
- ⁸ M. Rahimifard, G. M. Ziarani, B. M. Lashkariani, *Turk J Chem*, **38**, (2014), 345-371
- ⁹ M. Rappo-Abiuso, M.-F. Llauro, Y. Chevaliera, P. Le Perchec, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 99-106
- ¹⁰ D. Margetić, T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, Chichester, 2009, str. 9-48.
- ¹¹ N. F. Hall, M. R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3469-3485.
- ¹² C. Schmuck, H. Y. Kuchelmeister, Guanidinium Based Anion Receptors in Mirsky, V. M.; Yatsimirsky, A. K. (Eds.) *Artificial Receptors for Chemical Sensors*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011, 273-317.
- ¹³ K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **105** (2005) 67-113.
- ¹⁴ M. D. Best, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 3-15.
- ¹⁵ M. Vazdar, F. Uhlig, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2021-2024.
- ¹⁶ I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, J. F. R. Leão, A. L. Magalhães, B. Maigret, M. C. Nascimento, N. Reuter, *Struct. Chem.* **19** (2008) 923-933.
- ¹⁷ A. Melo, M. J. Ramos, W. B. Floriano, J. A. N. F. Gomes, *Comp. Theor. Chem.* **463** (1999) 81-90
- ¹⁸ J.E. Donald, D. W. Kulp, W. F. DeGrado *Proteins.* **79** (2011) 898-915
- ¹⁹ J. P. Kirby, J. A. Roberts, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 9230-9236
- ²⁰ H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yuoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6617-6628
- ²¹ N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **258** (1992) 1474
- ²² J.-L. Bredas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceaanu, *Acc Chem. Res.* **42** (2009) 1691-1699.
- ²³ H. Imahori, D.M. Guldi, K. Tomaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 6617-6628.
- ²⁴ S. Grimme u *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 20 edited by Kenny B. Lipkowitz, Raima Larter, and Thomas R. Cundari ISBN 0-471-44525-8 Copyright 2004 John Wiley & Sons, Inc.
- ²⁵ E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 997.
- ²⁶ B.O. Roos, in: K.P. Lawley (Ed.), *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, Part 2, Wiley, New York, (1987) p. 399.
- ²⁷ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- ²⁸ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **37** (1988) 785.
- ²⁹ C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110** (1999), 110, 6158.
- ³⁰ T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393** (2004) 51-57.
- ³¹ A.D. Laurent, D. Jacquemin, *J. Quant. Chem.* (2013). 1-21
- ³² Cai, Z.-L.; Sendt, K.; Reimers, J. R. J. *Chem. Phys.* **117** (2002) 5543.
- ³³ S. Grimme, M. Parac, *Chem. Phys. Chem.* **3** (2003) 292.
- ³⁴ R. J. Cave, F. Zhang, N. T. Maitra, K. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **389** (2004) 39.
- ³⁵ N. T. Maitra, F. Zhang, R. J. Cave, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 5932
- ³⁶ D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. J. Roos, L. SerranoAndres, *Mol. Phys.* **97** (1999) 859.
- ³⁷ A. Dreuw, J. L. Weisman, M. J. Head-Gordon, *Chem. Phys.* **119** (2003) 2943.
- ³⁸ A. Dreuw, M. J. Head-Gordon, *Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4007.
- ³⁹ D. Laurent, D. Jacquemin, *J. Quantum Chem.* **113** (2013) 2019-2039.
- ⁴⁰ C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 845-856.
- ⁴¹ I. Antol, Z. Glasovac, D. Margetić, R. Crespo-Otero, M. Barbatti, *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 7080-7100
- ⁴² S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55** (1981) 117-129.
- ⁴³ J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 135.
- ⁴⁴ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, Gaussian 09, revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009

⁴⁵ G.Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Design.* **14** (2000) 123.

⁴⁶ M. Barbatti, *Simple_spectrum_convolution* perl skripta, (2011).

⁴⁷ C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **91** (1991) 165-195.

⁴⁸ I. Antol, Z. Glasovac, R. Crespo-Otero, M. Barbatti, *J. Chem. Phys.* **141** (2014) 074307.