

# Supramolekulski rotori s halogenskim vezama: strukturno, termodinamičko i teorijsko istraživanje

---

Golenić, Neven

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:160616>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-28**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Neven Golenić

**SUPRAMOLEKULSKI ROTORI  
S HALOGENSKIM VEZAMA**  
**STRUKTURNO, TERMODINAMIČKO I TEORIJSKO  
ISTRAŽIVANJE**

**Diplomski rad**

Predložen Kemijском odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja zvanja  
magistra kemije.

Zagreb, 2018.



Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za fizikalnu kemiju te Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Tomice Hrenara i doc. dr. sc. Dominika Cinčića.

Rad je izrađen u okviru projekata Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: u susret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava (IP-2014-09-7367) i Aktivnošću i *in silico* usmjeren dizajn malih bioaktivnih molekula (IP-2016-06-3775).



## Zahvale

*Veliko hvala prof. Tomici Hrenaru i doc. Dominiku Cinčiću na mentorstvu, strpljenju i pruženoj istraživačkoj slobodi oko izrade diplomskog rada te podršci i savjetima oko budućnosti u životu i karijeri. Posebno hvala doc. Cinčiću na pruženoj prilici sudjelovanja u znanstvenom radu već od 2. godine preddiplomskog studija*

*Veliko hvala doc. Gordanu Horvatu na savjetima, podršci i motiviranju u znanstvenom radu*

*Hvala Mihaelu Erakoviću i Tomislavu Piteši na prijateljstvu i mnogobrojnim diskusijama o kvantno-čarobnoj teoriji i njenoj računalnoj primjeni*

*Hvala Vinku Nemecu i Katarini Lisac na neiscrpnjoj volji za snimanje uzoraka uvijek i bilo kad usprkos drugim obavezama*

*Hvala Josipi ♡, Zoe, Valentini, Augustu, Mikiju, Antunu, Jakobu, Domagoju, Ivani, Magdalen i Petri na dugogodišnjem prijateljstvu i podršci na svim razinama*

*Hvala Milas, Iliću, Tamari, Peri, Demianu, Kristin i Eugenu na vidiš-me-ne-vidiš druženju*

*Hvala članovima labosa 108 na dobroj radnoj atmosferi i društvu*

*Veliko hvala mojim roditeljima, Ani i Vladimiru na ljubavi, brzi i (ne)strpljenju*

## Sadržaj

SAŽETAK . . . . .	IX
ABSTRACT . . . . .	XI
1 UVOD. . . . .	1
2 LITERATURNI PREGLED . . . . .	4
2.1 Amfidinamički molekularni kristali . . . . .	4
2.2 Supramolekularni rotori . . . . .	5
2.3 Međumolekularne interakcije . . . . .	8
2.4 Prethodno poznate strukture i odabir modelnih spojeva . . . . .	11
3 TEORIJSKA POZADINA . . . . .	15
3.1 Kvantno-kemijske metode . . . . .	15
3.1.1 Elektronska struktura molekula . . . . .	15
3.1.2 Teorija funkcionala gustoće . . . . .	19
3.1.3 Simetrijski adaptirana perturbacijska teorija . . . . .	21
3.1.4 Kvantna teorija atoma u molekulama . . . . .	24
3.1.5 Populacijska analiza prirodnih orbitala . . . . .	25
3.1.6 Metoda diskretne reprezentacije varijabli . . . . .	27
4 EKSPERIMENTALNI PODATCI. . . . .	30
4.1 Sintaza kokristala . . . . .	30
4.1.1 Mehanokemijska sintaza . . . . .	30
4.1.2 Sintaza u otopini . . . . .	31
4.2 Instrumentalne metode . . . . .	33
4.2.1 Mjerenja difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu . . . . .	33
4.2.2 Mjerenja difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnim uzorcima . . . . .	33
4.2.3 Infracrvena spektroskopija . . . . .	33
4.2.4 Pretražna razlikovna kalorimetrija . . . . .	34
5 TEORIJSKI PRORAČUNI . . . . .	34
5.1 Optimizacije geometrija . . . . .	34
5.1.1 Plinska faza . . . . .	34
5.1.2 Čvrsto stanje . . . . .	35
5.2 Energije interakcija i topološka svojstva u plinskoj fazi . . . . .	35
5.3 Geometrijski parametri . . . . .	37
5.4 Pretraga ploha potencijalne energije . . . . .	37

5.5	Frekvencijski proračuni i termokemija . . . . .	39
5.6	Račun rotacijskih stanja . . . . .	40
6	REZULTATI I RASPRAVA . . . . .	41
6.1	Mape elektrostatskih potencijala polaznih spojeva . . . . .	41
6.2	Rezultati sinteza . . . . .	44
6.3	Strukturna analiza . . . . .	49
6.3.1	Plinska faza . . . . .	49
6.3.2	Čvrsto stanje . . . . .	53
6.4	Energije rotacijskih osovina . . . . .	56
6.4.1	Supermolekulski pristup . . . . .	57
6.4.2	SAPT analiza . . . . .	60
6.5	Plohe potencijalne energije . . . . .	63
6.6	Analiza orbitalnih interakcija . . . . .	70
6.7	Topološka analiza . . . . .	72
6.8	Analiza vibracijskih frekvencija . . . . .	79
6.8.1	Libracijski modovi . . . . .	79
6.8.2	IR spektri . . . . .	82
6.9	Termokemijska analiza . . . . .	85
6.10	Rotacija u amfidinamičkim kokristalima . . . . .	85
7	ZAKLJUČAK . . . . .	91
	LITERATURA . . . . .	94
	POPIS KRATICA I OZNAKA . . . . .	103
	A PRILOG . . . . .	CV
A.1	Fizikalne konstante i faktori pretvorbe . . . . .	cv
A.2	Redni brojevi atoma . . . . .	cvi
A.3	Preostale optimizirane strukture . . . . .	cvii
A.4	Tablice energija . . . . .	cxii
A.5	SAPT0 rezultati . . . . .	cxiv
A.6	Preostale plohe potencijalne energije . . . . .	cxv
A.7	Termokemijski podatci bez korekcija . . . . .	cxvi
A.8	Difrakcijski podatci . . . . .	cxviii
A.9	Eksperimentalni infracrveni spektri . . . . .	cxix
A.10	Kalorimetrijske krivulje . . . . .	cxx
	ŽIVOTOPIS . . . . .	CXXII





## Sažetak



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

### Supramolekulski rotori s halogenskim vezama: strukturno, termodinamičko i teorijsko istraživanje

Neven Golenić

Supramolekulski rotori podskup su amfidinamičkih materijala čija se kristalna rešetka sastoji od statičnih i mobilnih komponenata a mogu se definirati kao višekomponentni spojevi povezani jakim i usmjerenim neveznim interakcijama koje predstavljaju mikroskopski analog *rotacijske osovine* oko koje je moguće termički kontrolirano gibanje. Međutim u dosad poznatim supramolekulskim rotorima, osovinu rotacije isključivo čine halogenske veze s jodom, a njihova svojstva niti mehanizam nastanka nisu razjašnjeni iz teorijske perspektive.

Kako bi se istražila mogućost nastanka rotora i sa slabijim halogenskim vezama s klorom i bromom te manje usmjeravajućom vodikovom vezom, pokušane su sinteze dvaju skupova modelnih spojeva. Kvantnokemijskim proračunima izračunate su energije interakcija i raščlanjeni su njeni elektrostatski, sterički, polarizacijski i disperzni doprinosi na izoliranim trimerima u plinskoj fazi. Određena je ovisnost stabilnosti neveznih interakcija s obzirom na premošćujući atom ( $\text{Cl} < \text{H} \approx \text{Br} < \text{I}$ ) i uz analizu geometrijskih parametara i pretraga ploha potencijalne energija utvrđeni su preduvjeti za formiranje rotacijske osovine. Fizikalna priroda interakcija dodatno je okarakterizirana analizom topologije elektronske gustoće, orbitalnih interakcija Lewisovih struktura i termokemijskom analizom. Za kvalitativan opis rotacije trimera u čvrstom stanju ispitan je model krutog rotora u jednom sloju zamrznute okoline čime je omogućen izračun pripadajućih rotacijskih stanja.

Rezultati ovog rada predstavljaju početni korak u potpunom opisu supramolekulskih rotora u široj klasi amfidinamičkih kokristala i prethodi daljnjim istraživanjima na peri-odičkim sustavima *ab initio* molekularnom dinamikom.

(cxxii stranica, 43 slike, 35 tablice, 67 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: halogenska veza, supramolekulski rotor, amfidinamički kokristali, dabco

Mentori: prof. dr. sc. Tomica Hrenar i doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Tomica Hrenar
2. doc. dr. sc. Dominik Cinčić
3. prof. dr. sc. Zlatko Mihalić

4. izv. prof. dr. sc. Rončević Sanda

Zamjena: doc. dr. sc. Gordan Horvat

Datum diplomskog ispita: 6.7.2018.



## Abstract



University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

### Halogen bonded supramolecular rotors: a structural, thermodynamic and theoretical investigation

Neven Golenić

Supramolecular rotors are multicomponent systems bound by highly directional non-covalent interactions which represent a microscopic analogue of a *rotational axle* about which Brownian motion can spontaneously occur. Upon aggregation they form a class of amphidynamic materials which are built out of static and moving components in the crystal state. However, only axles constituted of iodine halogen bonds have been reported so far, furthermore the properties and mechanism of axle formation remain unexplored from a theoretical viewpoint.

To explore the feasibility of designing supramolecular rotors with weaker halogen bonds with bromine or chlorine and the less directional hydrogen bonds, preparation of two model compound sets was attempted. Quantum chemical calculations were employed to determine interactions energies and their decomposition into electrostatic, repulsive, polarization and dispersion contributions on isolated trimers *in vacuo*. A hierarchy of bond strength was derived given the bridging atom ( $\text{Cl} \approx \text{H} < \text{Br} < \text{I}$ ) which together with geometrical preconditions and shapes of potential energy surfaces from a set of criteria necessary for the formation rotational axles. Physical properties of the interactions were further investigated by means of topological density and orbital population analyses. A qualitative picture for the rotation in the solid state is proposed based on the rigid rotor approximation in a frozen one-layer crystalline environment which enabled the calculation of rotational states.

The results presented are a stepping stone towards a complete theoretical description of supramolecular rotors as amphidynamic co-crystals and can be used as a foundation for further investigations by means of *ab initio* molecular dynamics.

(cxxii pages, 43 figures, 35 tables, 67 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: halogen bond, supramolecular rotor, amphidynamic cocrystals, dabco

Supervisors: Prof. Dr. Tomica Hrenar, Assoc. Prof. Dr. Dominik Cinčić

Reviewers:

1. Prof. Dr. Tomica Hrenar

4. Prof. Dr. Rončević Sanda

2. Assoc. Prof. Dr. Dominik Cinčić

3. Prof. Dr. Zlatko Mihalić

Substitute: Assoc. Prof. Dr. Gordan

Date of exam: 6.7.2018.



## § 1. Uvod

Otkad makroskopski strojevi postoje, njihova neprestana minijaturizacija omogućila je da izvršavaju sve kompliciraniji i veći skup funkcija, stoga je za očekivati da će se takav trend nastaviti do atomske skale. Konceptualnu viziju *molekulskih strojeva* iznio je još 1984. Richard Feynman, zamišljajući automobile na nano skali sastavljene od mreže molekula. Iako tehnologija još nije dostigla taj cilj, učinjeni su prvi koraci prema njegovoj realizaciji. Postepenim razvojem sintetskih postupaka, *in silico* metoda koje su produbile razumijevanje kvantne prirode molekula te otkriće bioloških motora (*flagelluma*) u bakterijama, dovelo je do naglog razvoja u navedenom području i dodjele Nobelove nagrade za kemiju 2016. za ključne korake u pripravi kovalentnih molekulskih analoga motora.<sup>1,2</sup>

Molekulski analozi strojeva idejno se sastoje od molekularnih komponenata koje kolektivno pod utjecajem nekog vanjskog podražaja vrše koristan rad duž ograničenog broj stupnjeva slobode. Gibanje takvog stroja uslijed pobude pod utjecajem neke pokretačke sile generirati će trajektoriju na plohi potencijalne energije, a sam oblik plohe određivat će dinamiku sustava i posljedično, njegovu funkciju.<sup>1,3</sup>

Kovalentni molekulski motori temelje se na nizu uzastopnih koraka u organskoj sintezi koji uključuju stvaranja i kidanja kovalentnih veza pri čemu je redosljed upravljan zaštićivanjem funkcionalnih skupina. Za razliku od priprave supramolekulskih motora, krajnji ishod takve sinteze je ispreplitanje prstenastih molekula jedne oko druge, tzv. *topološko ulančavanje* koje rezultira čisto steričkim smanjivanjem stupnjeva slobode.<sup>3</sup>

Nasuprot tomu, tehnički je neizvedivo upravljati neveznim interakcijama na analogan način, stoga supramolekulski sustavi moraju biti sastavljeni od samoprepoznavajućih gradivnih jedinica čija je agregacija i funkcija prvenstveno upravljana strukturom gradivne jedinice, otapalom i vanjskim uvjetima. Kristalno inženjerstvo omogućuje modularnu pripravu kristalnih sustava koji predvidljivo agregiraju pod utjecajem usmjerenih neveznih međumolekulskih interakcija. Dizajn kristalnog sustava počinje odabirom funkcionalnih skupina za koje se, na osnovi sintetskog iskustva u posljednjem stoljeću, može očekivati određena hijerarhija jakosti i motiva vezivanja. Pogodne se organske molekule za tim funkcionaliziraju sa željenim skupinama čime se dobivaju *sintoni*, tj. perkursori supramolekulskih spojeva. Pritom su za ugađanje međumolekulske okoline i posljedično kristalnog pakiranja neophodne donorske skupine za vodikove i, u posljednjih 30 godina, halogenske veze.<sup>4,5</sup> Miješanje komponenata u odabranim omjerima, odabir otapala i ugađanje vanjskih uvjeta dovodi do različitih ishoda kristalizacije. Idealno, selektivnim

samoprepoznavanjem gradivnih supramolekulskih jedinica (rotora) nastat će molekulska krutina koja ima strukturno programirane rotacijske stupnjeve slobode, odnosno dinamičko gibanje u čvrstom stanju – amfidinamički molekularni kristal.<sup>6</sup> Pritom su halogenske veze zbog svoje jake usmjerenosti, linearnosti i relativno velike jakosti vrlo pogodne za ograničavanje stupnjeva slobode u kristalu duž točno određenih orijentacija, što uz adekvatan odabir donora i akceptora može poslužiti za formiranje osovine rotacije u čvrstom stanju, a ugađanjem njihove jakosti izravno se može utjecati i na brzinu same rotacije.<sup>7</sup>

Kako bi se svojstva materijala mogla teorijski razjasniti potrebno je koristiti *ab initio* metode koje, uz prihvatljive aproksimacije, mogu uspješno predvidjeti molekulska svojstva u skladu s eksperimentalnim opažanjima. Nažalost, trenutno se samo sustavi malih molekula u plinskoj fazi mogu modelirati na razini bliskoj ili točnijoj od eksperimenta. Amfidinamički materijali građeni od supramolekulskih rotora vrlo su izazovni sustavi za proučavanje, ne samo zbog velikog broja atoma, nego i zbog niskih energijskih barijera za rotaciju što otežava optimizaciju struktura. U čvrstom stanju pojavljuju se i dodatni problemi uvrštavanja termodinamičkog doprinosa eventualne korelacije u gibanju susjednih rotora, što s povišenjem temperature može imati značajan utjecaj na fizikalna svojstva materijala. Modeliranje niskih barijera zahtijeva visoke razine teorije u *in silico* računima, dok se doprinose kolektivnih vibracija (fonona) i rotacija trenutno može uzeti u obzir samo uz grube aproksimacije.

Budući da je dizajn individualnih komponenata ključan za razvoj molekularnih strojeva, smisleno je prvo ovladati konstrukcijom jednostavnih sustava i naknadno ih nadograđivati dok se ne postignu kompleksnije funkcije nalik makroskopskim strojevima. Cilj ovog rada bio je pripremiti kokristale dva modelna skupa dvokomponentnih supramolekulskih sustava koji bi mogli pokazivati amfidinamička svojstva. Kao rotirajuća gradivna jedinica korištena je ditopična Lewisova baza, diazabiciklo[2.2.2]oktan (**dabco**), dok su kao statične jedinice korišteni monotopični donori halogenskih veza različite jakosti: *N*-jodsukcinimid (**nis**), *N*-bromsukcinimid (**nbs**), *N*-klorosukcinimid (**ncs**), jodpentafluorbenzen (**ipfb**), brompentafluorbenzen (**brpfb**) i klorpentafluorbenzen (**clpfb**), a za usporedbu sa vodikovom vezom dodatno su korišteni pentafluorbenzen (**hpfb**) i sukcinimid (**nhs**). Pripremljeni kokristali su okarakterizirani metodama difrakcije X-zraka na jediničnom kristalu (engl. *Single Crystal X-ray Diffraction*, SCXRD) i polikristalnom uzorku (engl. *Powder X-ray Diffraction*, PXRD) te infracrvenom spektroskopijom (engl. *infrared spectroscopy*, IR) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC).

U nastavku uspostavljena je hierarhija jakosti neveznih interakcija te je istražen nji-

hov utjecaj na strukturnu fleksibilnost proučavanih spojeva i njihova pogodnost za formiranje linearnih (tj. ispruženih) rotacijskih osovina pomoću kvantno-kemijskih proračuna u plinskoj i čvrstoj fazi. Provedene su optimizacije geometrija i u identificiranim minimumima prvoedena je frekvencijska analiza te su plinskoj fazi određene energije halogenskih i vodikovih veza. Korištenjem simetrijski adaptirane perturbacijske teorije (engl. *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*, SAPT) raščlanjeni su elektrostatski, repulzivno-izmjenski, polarizacijski i disperzijski doprinosi energijama veza.<sup>8</sup> Uz aproksimaciju idealnog plina i kvaziharmoničku korekciju niskofrekventnih doprinosa entropiji,<sup>9</sup> iz partijskih funkcija aproksimativno izračunate su termodinamičke veličine ( $H$ ,  $S$ ,  $G$ ) formiranja supramolekulskih kompleksa. Topologija elektronske gustoće istražena je u formalizmu kvantne teorije atoma u molekulama (engl. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM), a orbitalne interakcije Lewisovih struktura i posljedični prijenos naboja okarakterizirani su populacijskom analizom prirodnih orbitala (engl. *Natural Population Analysis*, NPA).

Kako bi se izolirao rotacijski stupanj slobode u čvrstom stanju, provedene su parcijalna optimizacija i proračuni frekvencija trimera u jednom sloju okoline pomoću metode integriranih molekulskih orbitala i molekulske mehanike na  $N$ -razina (engl. *Our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*, ONIOM). Rotacijski potencijal je određen u aproksimaciji krutog rotora, a metodom diskretne reprezentacije varijabli (engl. *Discrete Variable Representation*, DVR) izračunata su rotacijska stanja.

Kako bi se olakšala priprava modularnih amfidinamičkih sustava u susret nadolazećem dobu molekularnih strojeva, tokom rada posebna pažanja posvećena je i diskusiji nedostataka te mogućih poboljšanja sintetskih i računalnih metoda.



## § 2. Literaturni pregled

Literaturni pregled podijeljen je u tri dijela od kojih je prvi posvećen definiciji supramolekulskih rotora prethođen uvodom u amfidinamičke molekulske kristale u kontekstu supramolekulske kemije i kristalnog inženjerstva. U nastavku razmotrena je fizikalna priroda međumolekulskih interakcija i njihovo intuitivno kategoriziranje uz poseban naglasak na halogene i vodikove veze. Naposljetku razmotrene su prethodne publikacije i strukturna baza podataka u potrazi za već postojećim primjerima supramolekulskih rotora na osnovi kojih su odabrani modelni spojevi proučavani tokom ovog rada.

### 2.1. Amfidinamički molekularni kristali

**Molekularni kristali** Molekularni kristali su krutine koje se sastoje od diskretnih molekularskih jedinica povezanih neveznim međumolekulskim interakcijama koje se mogu kemijski intuitivno sistematizirati kao monopolne i multipolne elektrostatske interakcije, C–H... $\pi$  i  $\pi$ ... $\pi$  interakcije, vodikove i halogenske veze ( $\sigma$ -interakcije) te van der Waalove sile (Londonove disperzne, Keesomove i Debyeve sile).<sup>10</sup>

Razumjevanje međumolekulskih interakcija presudno je za uspješno kristalno inženjerstvo, odnosno za sintezu novih kristalnih materijala s predodređenim svojstvima.<sup>11</sup> Posebno su zanimljivi višekomponentni sustavi poput kokristala koji se sastoje od dva ili više različitih, ali kompatibilnih spojeva koji čine jedinstvenu kristalnu rešetku. Kokristalizacija je vođena samoprepoznavanjem velikog broja interagirajućih skupina što ju čini relativno jednostavnim i brzim procesom jer ne zahtjeva kidanje postojećih (kovalentnih) veza.

Funkcionalizacija molekularskih krutina postiže se namjernim ugađanjem samoprepoznavanja molekularskih motiva i samoorganizacije molekularskih jedinica u željeno periodičko pakiranje u kristalnoj rešetci.

Dodatne komplikacije u kristalnom inženjerstvu uvodi polimorfija, tj. različiti načini pakiranja (molekularskih krutina) u kristalnoj rešetci uzrokovano malim razlikama u početnoj konformaciji gradivnih molekula ili orijentaciji funkcionalnih skupina pri nastanku uređenog molekularskog agregata (nukleusa) tokom kristalizacije. Naime, polimorfi imaju različite topljivosti, kinetičke stabilnosti, gustoće, vibracijske spektre, NMR kemijske pomake, temperature tališta, toplinske kapacitete, itd.<sup>11,12</sup>, dok su razlike u energijama među polimorfima najčešće manje od 1 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>11,13</sup> Eksperimentalni postav često izravno utječe na reakcijski put nastanka polimorfa pa ishod kristalizacije može biti metastabilno

stanje s visokim kinetičkim barijerama. Također je bitno uzeti u obzir toplinske efekte budući da se molekule pri sobnoj temperaturi nalaze u višim vibracijskim stanjima što ima značajan energijski doprinos i utječe na oblik plohe potencijalne energije iz čega slijedi da termodinamička stabilnost polimorfa izrazito ovisi o temperaturi.

**Amfidinamički kristali** Amfidinamički kristali su krutine koje posjeduju pomične i statične dijelove s programiranom strukturnom dinamikom. Dosad su sintetizirane mnoge kovalentne krutine poput molekulskih propelera, žiroskopa, rotora, zupčanika i sl. koje pokazuju amfidinamička svojstva.<sup>1,6,14–17</sup> Međutim, u navedenim spojevima, rotirajuća komponenta najčešće je povezana sa statičnim komponentama preko trostrukih kovalentnih veza, vrlo vjerojatno jer je na taj način moguće lakše upravljati sintezom. Nedavni uspjesi u sintezi supramolekulskih amfidinamičkih materijala,<sup>7,18</sup> jasna su indikacija da se amfidinamički materijali mogu pripremiti i metodama kristalnog inženjerstva. Međumolekulsko povezivanje u molekulskim kristalima osigurava fleksibilniju okolinu u kojoj je postojanje mobilnih komponenata puno vjerojatnije, nego u kovalentnim krutinama. Supramolekulski rotori stoga su idealni modelni sustav koji predstavlja samooragnizirajuće gradivne jedinice u novoj klasi amfidinamičkih materijala.

Dok kod makroskopskih rotora dominantni utjecaj na rotacijsku dinamiku imaju inercijalne sile, na atomskoj skali dominiraju toplinske i kvantne fluktuacije uzrokujući stohastičko, *Brownovo gibanje*. U makroskopskim sustavima kinetička energija tijela u gibanju disipirati će se kroz trenje (kao otpor disipaciji javljaju se fiktivne, inercijalne sile), dok se na atomskoj skali kinetička energija disipira pobudom sustava u viša kvantna stanja. Ako se molekula pobudi u nevezna stanja, kinetička energija ostat će očuvana u količini gibanja molekule. Brownovo gibanje je stoga posljedica toplinskih i kvantnih fluktuacija na mikroskopskoj razini koje su efektivno niz pobuda i relaksacija među vezanim kvantnim stanjima.<sup>6</sup>

## 2.2. Supramolekulski rotori

Pojam supramolekulskog rotora trenutno nema uvriježenu definiciju, pa se u kontekstu ovog rada predlaže definicija:

*Supramolekulski rotor je višekomponentni spoj čije su komponente povezane usmjerenim neveznim interakcijama oko kojih je moguća ometana (ili slobodna) rotacija duž jednog stupanja slobode rezultirajući diskretnim (ili kontinuiranim) nizom supramolekulskih rotamera.*

Time se isključuju komponente asocirane neveznim interakcijama koje se mogu slobodno rotirati duž više stupnjeva slobode (primjerice, solvati kod kojih molekula otapala može poprimiti niz mogućih orijentacija unutar kristala). S obzirom da su nekovalentne interakcije relativno slabe, za očekivati je da će rotacijska dinamika oko same veze biti izrazito brza i da će frekvencija rotacije ovisiti o kemijskoj prirodi nekovalentne interakcije i njenoj jakosti.<sup>6,7,17</sup>

U analogiji s makroskopskim rotorima ima smisla ograničiti se na linearne supramolekulske rotore što sužava izbor međumolekulskih interakcija koje mogu činiti osovine rotacije prvenstveno na spojeve koji posjeduju  $\sigma$ -šupljine, od kojih je halogenska veza najpogodnija s obzirom na monovalentnost halogenih atoma. Budući da veličina  $\sigma$ -šupljine izravno utječe na kut koji halogeni atom može zatvarati s akceptorom veze, spojevi s velikom  $\sigma$ -šupljinom imaju veću vjerojatnost odstupanja od linearnosti, no proporcionalno s veličinom šupljine jača i jakost veze koju mogu tvoriti s prikladnim akceptorom pa je izgledno da će odstupanje biti zanemarivo.<sup>19</sup> Za razliku od halogenskih veza, vodikova veza može s akceptorom zatvarati širi raspon kuteva,<sup>19</sup> no iznimno jake vodikove veze također teže linearnosti što ih isto tako čini potencijalno pogodnima u formiranju supramolekulskih rotora.

**Rotacijska dinamika** Rotacije mobilnih komponenata (*rotatora*) s obzirom na statične (*statore*) u supramolekulskim rotorima mogu se opisati na isti način kao i torzijske rotacije molekula u plinskoj fazi. Torzijske barijere su  $n$ -terostruke energijske barijere kod kojih je potencijalna energija periodička funkcija na intervalu od 0 do  $2\pi$  (i posjeduju  $n$  minimuma). Oblik samog rotacijskog potencijala ovisit će o steričkim efektima i simetriji rotora odnosno okoline. Općenito se bilo koji rotacijski potencijal u ovisnosti o torzijskom kutu ( $\varphi$ ) može razviti u Fourierov red prema relaciji,<sup>20</sup>

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (V'_n \cos n\varphi + V''_n \sin n\varphi). \quad (1)$$

Uz zanemarivu pogrešku izraz se može svesti isključivo na ovisnost o kosinusovim članovima,

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_n^{\infty} V_n (1 - \cos n\varphi), \quad (2)$$

gdje je  $V_n$  aktivacijska energija čiji iznos se smanjuje s povećanjem  $n$ -terostrukosti potencijala.

Unutar minimuma moguće su vibracije (tzv. libracije) koje se mogu aproksimirati har-

moničkim oscilatorom ukoliko su okolne energijske barijere dovoljno visoke. No, ako sustav posjeduje dovoljno energije za prelazak barijera, uslijed toplinskih fluktuacija odvijat će se ometana rotacija. Osim toga, za dovoljno uske i niske barijere postoji velika vjerojatnost kvantnog tuneliranja kroz barijeru. Ako je vjerojatnost tuneliranja velika dolazit će do razdvajanja vibracijskih nivoa susjednih minimuma. Razbijanje degeneracije će biti  $n$ -terostruko budući da je tuneliranje moguće između svih vibracijskih stanja u rotacijskom potencijalu.<sup>21</sup> Nakon što dostupna toplinska energija ( $k_B T$ ) postigne vrijednost višu od svih aktivacijskih barijera ( $\{E_{a,i}\}$ ), molekula se počinje slobodno rotirati, a energija rotacije se može opisati izrazom za klasični slobodni rotor.<sup>21</sup>

Frekvencija rotacije u amfidinamičkim materijalima ovisi o kemijskoj prirodi veza koje čine osovinu rotacije i spojevima koji čine *stator* i *rotator*, aksijalnoj simetriji i slobodnom volumenu oko *rotatora*, rezultirajući velikim rasponom frekvencija na intervalu od  $10^3 - 10^{12}$  Hz.<sup>6</sup> Kako je halogenska veza u supramolekulskim rotorima relativno slaba u usporedbi s kovalentnim vezama, a u istraživanim spojevima ne očekuju se značajne interakcije rotora s okolinom izgledno je da će njihov rotacijski potencijal imati niske barijere i posljedično visoke frekvencije, reda veličine THz.

Frekvencija rotacije ( $\nu_\varphi$ ) može se izračunati iz kinetičke energije rotirajućeg tijela,

$$\nu_\varphi = \frac{\omega(\varphi)}{2\pi}, \quad (3)$$

$$T(\varphi) = \frac{1}{2} I_\varphi \omega(\varphi)^2, \quad (4)$$

i Arrheniusove jednadžbe za konstantu brzine reakcije (koja ima istu dimenziju kao i frekvencija),

$$k_{\text{rot}} = \left( \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{\bar{E}_{a,i}}{2I_\varphi}} \right) \prod_i^n e^{-\frac{E_{a,i}}{k_B T}} = k_0 \prod_i^n e^{-\frac{E_{a,i}}{k_B T}}, \quad (5)$$

$$\bar{E}_a \approx \frac{1}{n} \sum_i^n V(\varphi) \delta(\varphi - \varphi_{\text{max},i}), \quad (6)$$

gdje je  $n$  broj energijskih barijera,  $I_\varphi$  reducirani moment inercije *rotatora*, a  $\bar{E}_a$  prosječna energija aktivacije za prelazak svih rotacijskih barijera,<sup>6,22</sup> uz aproksimaciju da se uzimaju samo visine barijera u maksimumima rotacijskog potencijala. Predeksponencijalni faktor ( $k_0$ ) predstavlja maksimalnu moguću frekvenciju rotacije u odsutnosti intrinzičnih elektronskih barijera i steričkih barijera okoline, a ovisi prvenstveno o momentu inercije

rotatora ( $I_\varphi$ ),<sup>6</sup> uz aproksimaciju da je kvantno tuneliranje zanemarivo.<sup>i</sup>

### 2.3. Međumolekulske interakcije

Kohezivne sile u molekulskim kristalima, kao i bilo koje druge kemijske veze kovalente ili nekovalentne prirode, fundamentalno su elektrostatske i posljedica su elektro-magnetske sile.<sup>23</sup> Usprkos njihovoj fizikalnoj prirodi, intuitivno raščlanjivanje veza, potaknuto čovjekovim iskustvima u makroskopskom svijetu, znatno olakšava interpretaciju pojava kvantne prirode poput - savitljivosti i električne vodljivosti metala (metalne veze), krtosti dijamanta (kovalentne veze), topljivosti i vodljivosti soli (ionske veze), postojanju tekuće vode na sobnoj temperaturi (vodikove veze) i sl. Razlike među vezama može se semiklasično interpretirati raščlanjivanjem njihovih doprinosa (Sl. 1) na način koji se može egzaktno primijeniti u kvantnoj teoriji. Elektrostatske Coulombove sile mogu se zamisliti kao interakcije statičnih gustoća naboja molekula. Približno nastajanja veze dolazi i do deformacije gustoće naboja u smjeru nastanka veze, interakcija relaksiranih gustoća naboja naziva se polarizacijom. Izmjenska interakcija predstavlja privlačni doprinos zbog mogućnosti izmjene elektrona unutar preklapajućih regija gustoća naboja i repulzivni doprinos zbog same prirode fermiona, koji se ne mogu istovremeno nalaziti u istom stanju. Preostali, disperzni doprinos interakcijskoj energiji posljedica je koreliranog gibanja elektrona, tj. stohastičkog induciranja dipola uslijed fluktuacija u anizotropnoj gustoći naboja.<sup>11</sup>

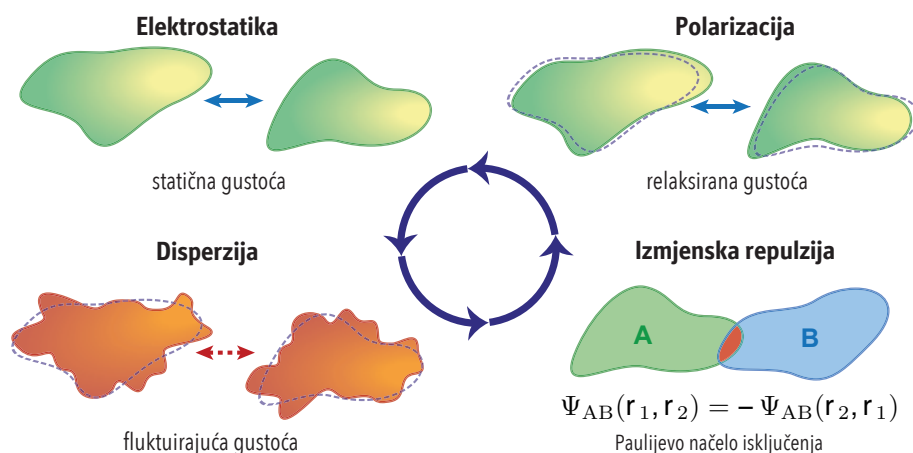
Elektrostatske interakcije često se vizualiziraju mapiranjem elektrostatskog potencijala (engl. *electrostatic potential*, ESP), definiranog u točki  $\mathbf{r}$  relacijom

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} - \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_e)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_e, \quad (7)$$

na izoplohu maksimalne elektronske gustoće. Pritom je  $Z_{\alpha}$  naboj i  $\mathbf{r}_{\alpha}$  vektor položaja jezgre  $\alpha$ , a  $\rho(\mathbf{r}_e)$  elektronska gustoća na položaju  $\mathbf{r}_e$ . Važno je napomenuti da je ESP fizikalna, mjerljiva veličina, dok je bilo koji način raščlanjivanja interakcija (npr. kao na Sl. 1) fiktivan i proizvoljan.<sup>19</sup>

**Halogenska veza** (engl. *halogen bond* XB) Monovalentnost halogenih elemenata čini vanjski sloj elektronske gustoće izrazito difuznim. Budući da s brojem elektrona raste i efektivno zasjenjenje naboja jezgre teži atomi imaju još difuzniju elektronsku gustoću

<sup>i</sup>U Eyringovoj teoriji  $k_0 = \kappa \frac{k_B T}{h}$ . Strogo gledano transmisijski faktor ( $\kappa$ ) je funkcija klasičnog rotacijskog doprinosa te kvantnih doprinosa elektronskog sprezanja i kvantne dekoherencije predstavljajući vjerojatnost tuneliranja kroz energijsku barijeru u oba smjera.

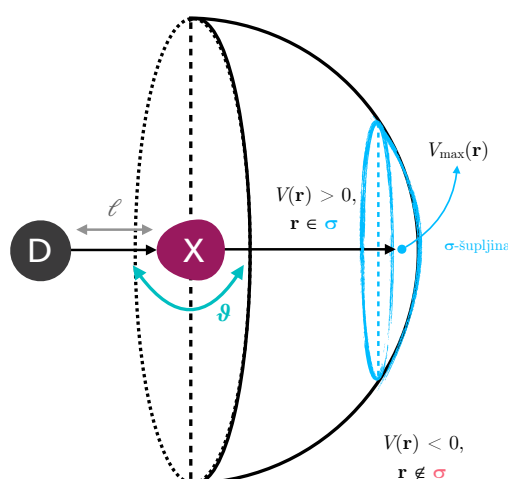


Slika 1: Shematski prikaz međumolekulskih interakcija. Slika preuzeta i prilagođena uz dopuštenje iz ref.<sup>11</sup> © 2017 John Wiley & Sons (Licenca: 4271530653109).

i stoga su vrlo polarizabilni. Prilikom nastanka kovalentne veze s halogenim atomom, gustoća naboja se delokalizira prema kovalentnoj vezi, nasuprot ostavljajući regiju osiromašene gustoće naboja. Ako kovalentno vezani spoj sadrži i jake elektron-odvlačeće skupine delokalizacija će biti jača zbog čega dolazi do formiranja  $\sigma$ -šupljine, tj. regije pozitivnog elektrostatskog potencijala na području s osiromašenom gustoćom naboja kao što je prikazano na Sl. 2. Interakcijom elektrofilne  $\sigma$ -šupljine i nukleofilne Lewisove baze (akceptora) nastaje halogenska veza (jačine 2 – 50 kcal mol<sup>-1</sup>) (Sl. 3b).<sup>24,25</sup> Halogenska veza je prvenstveno elektrostatske prirode, no kod jačih veza može doći i do znantne deformacije elektronske gustoće na donoru (polarizacije).<sup>19</sup> Sama veza je zbog lokalizacije  $\sigma$ -šupljine izrazito linearnog karaktera Sl. 3b pa motivi kod kojih je odstupanje od linearnosti značajno nisu posljedica halogenske veze, već zbog gustog pakiranja Sl. 3c.

Iako su halogenske veze najistraženije  $\sigma$ -interakcije, polivalentni elementi također mogu sadržavati  $\sigma$ -šupljine te su uspješno pronađeni spojevi s pnikogenskim, tetrelnim, trielnim i aerogenim vezama,<sup>23,26</sup>. Doduše polivalentni elementi mogu sadržavati više od jedne  $\sigma$ -šupljine,<sup>19</sup> pa su takve interakcije slabije i manje usmjerene s obzirom da postoji kompeticija među pojedinim  $\sigma$ -šupljinama za stvaranje veza. Prema tome halogenske veze najviše obećavaju za dizajn kvazilinearnih supramolekulskih rotora.

**Vodikova veza** (engl. *hydrogen bond*, HB) Za razliku od halogenskih, vodikova veza Sl. 3a obuhvaćaju jakosti od 2–38 kcal mol<sup>-1</sup> i posjeduju znatno različita svojstva. Naime, s obzirom da vodikov atom posjeduje samo jedan elektron, prilikom stvaranja kovalentne veze, veći dio gustoće naboja lokalizira se u samoj vezi. Što je kovalentno vezana skupina elektronegativnija to će delokalizacija biti jača, u tolikoj mjeri da će u većini slučajeva vodikova jezgra biti ogoljena - ostavljajući veliku regiju pozitivnog elektrostatskog poten-



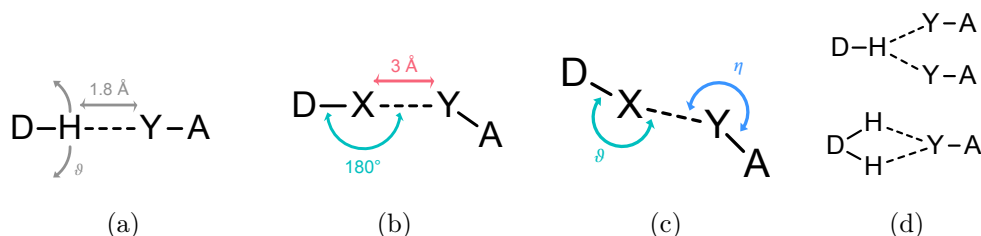
Slika 2: Shematski prikaz okoline halogenog atoma. Najelektropozitivnija točka elektrostatskog potencijala označena je s  $V_{\max}(\sigma)$ . Kut  $\vartheta$ , između kovaletne veze donorske skupine (D) s halogenim atomom ( $X = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$ ) i vektora od centra halogenog atoma do  $V_{\max}(\sigma)$ , deskriptor je odstupanje veze od linearosti. Plavom bojom označena je regija pozitivnog elektrostatskog potencijala koja odgovara  $\sigma$ -šupljini.<sup>19</sup>

cijala. Budući da je u ovom slučaju elektroaktivna regija znatno veća od  $\sigma$ -šupljina, vodikova veza biti će znatno manje usmjeravajuća što potvrđuje i neizmjeni broj struktura u kojima vodikova poprima kuteve na intervalu od  $100^\circ - 180^\circ$ . Veličina elektroaktivne regije također omogućuje bifurkacije i trifurkacije veze s obzirom na akceptor veze pa čak i s obzirom na donor veze budući da se jedan elektron lako delokalizira između dva atoma slične elektronegativnosti Sl. 3d.<sup>27</sup>

Osim toga, vodikovi atomi imaju male mase i potencijalna energija vodikove veze izrazito je aharmonična već kod malih odstupanja od ravnotežnih položaja. Za različite akceptorske i donorske skupine, funkcija potencijalne energije duž vodikove veze može imati dva (ili u slučaju bifurkacija/trifurkacija više) minimuma. Ovisno o obliku funkcije, može doći do prijenosa protona ili njegovog osciliranja između dva minimuma. Ukoliko su barijere niske i uske, vodikov atom će moći tunelirati kroz barijeru, a broj vibracijskih stanja će se udvostručiti. Razdvajanje vibracijskih nivoa posebno će biti izraženo na vrhu barijere, gdje je vjerojatnost tuneliranja veća.

Jesu li vodikove veze pogodne za dizajn supramolekulskih rotora još nije potvrđeno, no ako se odaberu adekvatni donori i akceptori vodikovih veza koji će tvoriti iznimno jake interakcije i težiti prema linearosti, vrlo vjerojatno jesu. No inheretni problemi u ugađanju geometrijskih parametara veze (kuta s donorom, kuta s akceptorom, duljine

veze, (bi/tri)furkacije) uzrokovani jakom korelacijom između smanjenja jakosti i gubitka usmjerenosti veze, ukazuju na ozbiljne prednosti halogenske veze kao osovinu rotacije u amfidinamičkim materijalima.

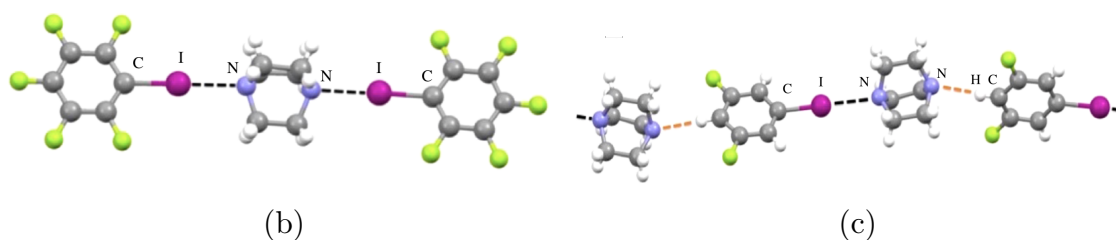
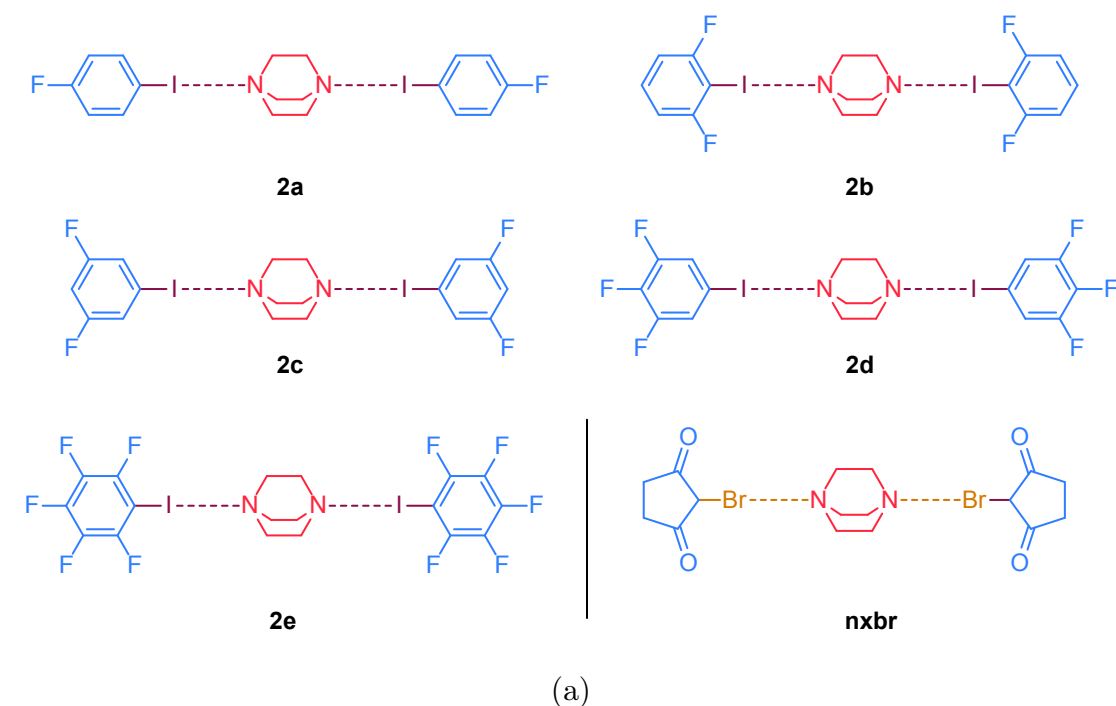


Slika 3: Shematski prikaz idealizirane geometrije a) vodikove veze ( $135^\circ \leq \vartheta \leq 180^\circ$ ) b) halogenske veze c) gustog pakiranja koje nije posljedica određene međumolekulske interakcije ( $\vartheta \approx \eta$ ) d) bifurkacije vodikove veze s obzirom na akceptor odnosno donor.<sup>19</sup> Y je bazična funkcionalna skupina, D elektron odvlačeća skupina, a  $X = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$  halogeni atom.

## 2.4. Prethodno poznate strukture i odabir modelnih spojeva

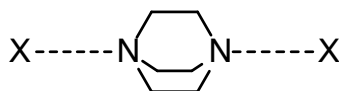
Nedavno je objavljen skup amfidinamičkih materijala (Sl. 4 a), baziran na upotrebi čestih sintona koji tvore halogenske veze i Lewisovom bazom 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanom (**dabco**).<sup>7</sup> Osim strukturne karakterizacije difrakcijom X-zraka na monokristalnom uzorku, autori *Catalano et al.*, proveli su i dinamičku karakterizaciju višedimenzijskim NMR tehnikama u čvrstom stanju pri različitim temperaturama čime su potvrdili da se **dabco** doista rotira. Štoviše utvrdili su šest diskretnih supramolekulskih rotamera koji imaju značajnu populaciju u eksperimentu što upućuje na trostruko simetrični rotacijski potencijal koji sadrži tri lokalna i tri globalna minimuma.





Slika 4: a) Strukturne formule prethodno sintetiziranih amfidinamičких kokristala supramolekulskih rotora (**2a – 2e**, **nxbr**) b) Trimer u kristalnoj strukturi **2e**. c) Beskonani 1D lanac u kristalnoj strukturi **2c** koji čine naizmjenične XB i HB veze. Slike pod b) i c) su preuzete iz Ref.<sup>7</sup>.

Kako bi se identificirali zanimljivi spojevi iz perspektive supramolekulske kemije amfidinamičких materijala pretražena je strukturna baza podataka CSD u programskom paketu ConQuest,<sup>28</sup>. Pretraga je ograničena na dvokomponentne sustave s monotopičnim halogenskim donorima koji su manje zahtjevni (s obzirom na broj elektrona i stoga osnovnih funkcija) za računalna istraživanja i zadovoljavaju predloženu definiciju supramolekulskog rotora. Iako je objavljen cijeli niz supramolekulskih rotora s različitim *statorima* unutar dostupne literature, *rotator* u svim dosad pripremljenim supramolekulskim rotorima,<sup>7,18,29</sup> je 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (**dabco**) – simetrični tercijarni diamin koji pripada  $D_{3h}$  točkinoj grupi.<sup>30</sup> S obzirom da je **dabco** odličan ditopični akceptor halogenskih i vodikovih veza što je bitno da bi se formirala linearna (ispružena) rotacijska osovina i da je dostupan kao komercijalni sintetski spoj - u bazi je isključivo pretraživan motiv

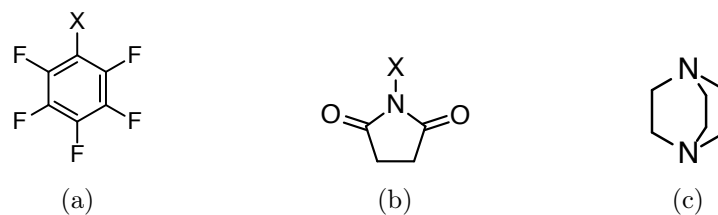


pri čemu X odgovara kloridnom (Cl), bromidnom (Br), jodidnom (I) ili vodikovom (H) atomu.

Pretraga je rezultirala pronalaskom gotovo isključivo strukturama supramolekulskih rotora iz Ref.<sup>7</sup>. Na slici Sl. 4 su prikazane strukturne formule spojeva, diskretni trimer izdvojen iz kristalne strukture koji predstavlja tipičan geometrijski motiv supramolekulskog rotora i beskonačno ponavljajući 1D lanac povezan naizmjeničnim halogenskim i vodikovim vezama. Vrijedi istaknuti da vodikova veza odstupa od linearnosti što dovodi u pitanje u kojoj mjeri spojevi građeni isključivo od vodikovih veza mogu tvoriti rotacijske osovine. Također je pronađena i nepotpuno razlučena struktura di(N-bromsukcinimid)diazabicyklo[2.2.2]oktana (Sl. 4 struktura **nxbr**),<sup>31</sup> kod koje zbog loše kvalitete podataka (termičkog strukturnog nereda) i/ili činjenice da sustav pokazuje amfidinamičnost nisu određeni položaji ugljika na **dabco**-u, dok su ostali atomi (uključujući dušike na **dabco**-u) lokalizirani.

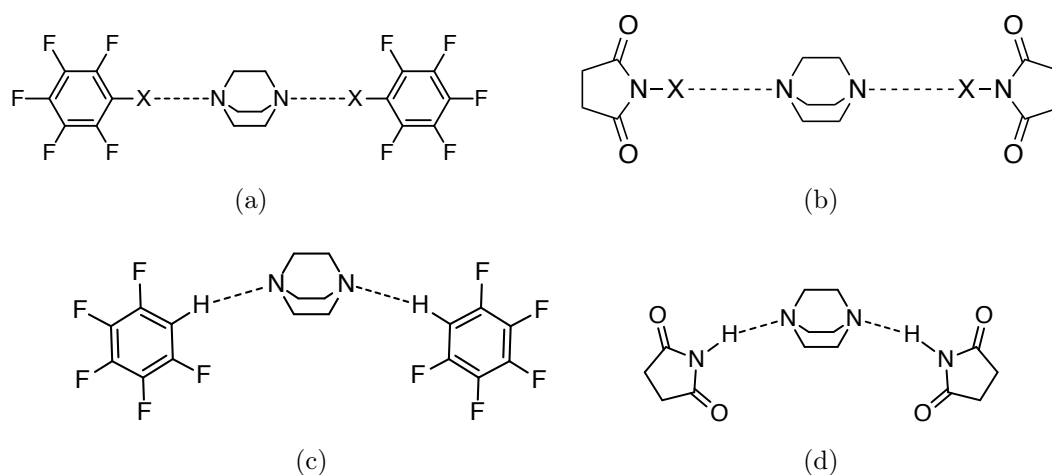
**Modelni spojevi** Perfluorirani halogenbenzeni među najčešćim su donorima halogenske veze u kristalnom inženjerstvu,<sup>25</sup> a budući da su u prethodnim istraživanjima supramolekulskih rotora isključivo korišteni donori XB s jodom, smisleno je istražiti mogućnost stvaranja rotacijske osovine i sa lakšim halogenim atomima. Uzimajući u obzir da su pentafluorhalogenbenzeni (Sl. 5 a) najjači donori u skupu perfluoriranih benzena, veća je vjerojatnost da će tvoriti i slabe halogenske veze s klorom i bromom što ih čini posebno zanimljivim sintonima za modelne spojeve.

Kako bi se dodatno istražila transferabilnost istraživanja na alternativne donore XB, odabran je i skup *N*-halogeniranih sukcinimida (Sl. 5 b) koji su nedavno privukli pozornost supramolekulske zajednice<sup>32</sup> i znatno su različite elektronske strukture zbog prisutnosti dvostrukih veza s kisikom u okolini donorskog halogenog atoma, ali i odsutva aromatskih prstena.



Slika 5: Polazni spojevi u pripravi supramolekulskih rotora: a) **clpfb**, **brpfb**, **ipfb**, **hpfb** b) **ncs**, **nbs**, **nis**, **nhs** c) **dabco**.  $X = \{\text{Cl, Br, I, H}\}$

Na osnovi navedenih sintona kao modelni sustavi odabrani su njihovi kompleksi s **dabco**-om (Sl. 5 c) )kod kojih osovinu rotacije čine po dvije halogenske veze s klorom, bromom ili jodom te su u manjoj mjeri proučavani i analogni kompleksi s vodikovim vezama kako bi se ustanovila njihova primjenjivost u dizajnu amfidinamičkih materijala (Sl. 6).



Slika 6: Pretpostavljene strukturne formule modelnih spojeva a) **(clpfb)<sub>2</sub>dabco**, **(brpfb)<sub>2</sub>dabco** i **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** b) **(ncs)<sub>2</sub>dabco**, **(nbs)<sub>2</sub>dabco** i **(nis)<sub>2</sub>dabco** c) **hpfb-dabco**! d) **(nhs)<sub>2</sub>dabco**.  $X = \{\text{Cl, Br, I}\}$ .

## § 3. Teorijska pozadina

Računalna istraživanja provedena su korištenjem niza kvantno-kemijskih metoda različite točnosti i primjernjivosti na proučavane sustave. Kako bi se olakšala interpretacija rezultata sažeto je naveden pregled kvantne teorije molekulskih sustava uz diskusiju izračuna interakcijskih energija, tj. energija veza i izvora pogreške u njihovom proračunu.

U nastavku opisana je teorija funkcionala gustoće i aproksimacije koje uvodi čime je znatno smanjeno trajanje proračuna što omogućuje strukturne optimizacije, frekvencijske proračune i procjene energija interakcija relativno velikih sustava.

Alternativnu metodu za izračun energija na viskojoj razini točnosti predstavlja posebna formulacija računa smetnje, simetrijski adaptirane perturbacijske teorijae, čija je dodatna prednost mogućnost kvantitativnog raščlanjivanja elektrostatskih, izmjensko-repulzivnih (steričkih), polarizacijskih i disperznih doprinosa interakcijskoj energiji.

U kontrastu s ostalim metodama, topološka analiza elektronske gustoće, koja je mjerljiva veličina, omogućuje kemijski intuitivno definiranje veza, njihov kovalentni odnosno nevezni karakter, prijenos naboja i dr. što je omogućeno Baderovomkvantnom teorijom atoma u molekulama.

Zatim je predstavljena populacijska analiza prirodnih orbitala koja preko unitarnih transformacija konstruira novi skup orbitala koji nalikuje na Lewisove strukture što je korisno u kategoriziranju donor-akceptor interakcija poput formiranja halogenske veze ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) i procjenu popratnog prijenosa naboja na kemijski intuitivan (iako ne-fizikalan) način.

Naposlijetku opisana je teorijska pozadina za egzaktno numeričko rješavanje rotacijskih stanja u jednodimenzionalnom potencijalu pomoću metode diskretne reprezentacije varijabli.

Cilj ovog pogavlja nije ponuditi potpun niti iscrpan uvod u teorijsku kemiju niti korištene metode, već je zamišljen kao popratni sadržaj za lakše razumjevanje terminologije u kasnijim pogavljima.

### 3.1. Kvantno-kemijske metode

#### 3.1.1. Elektronska struktura molekula

Sva svojstva kemijskih spojeva prvenstveno ovise o rasporedu atoma u prostoru, raspodjeli elektronske gustoće i energijskim razlikama među različitim konfiguracijama. Kvantna

kemija bazira se na pretpostavci da se neki molekularni sustav može opisati valnom funkcijom  $\Psi$ , koja je rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{X}_\alpha\}; t) = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{X}_\alpha\}; t), \quad (8)$$

gdje su  $\{\mathbf{x}_i\}$  stupnjevi slobode elektrona, a  $\{\mathbf{X}_\alpha\}$  stupnjevi slobode jezgara. Valna funkcija nema fizikalno značenje, no djelovanjem kvantnomehaničkih operatora na valnu funkciju molekule moguće je dobiti različite mjerljive veličine (opservable) poput ukupne energije, elektronske gustoće, dipolnih momenata, polarizabilnosti, elektrostatskog potencijala, itd. Očekivana vrijednost opservable u trenutku ( $t$ ) dobije se integriranjem preko svih elektronskih i jezgrenih stupnjeva slobode ( $\tau$ ) prema relaciji,<sup>33</sup>

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\tau. \quad (9)$$

Operator ukupne energije naziva se Hamiltonijanom i za molekule definiran je relacijom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{e Z_{\alpha}}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}}, \quad (10)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (11)$$

pri čemu je  $Z_{\alpha}$  protonski broj,  $m_e$  masa elektrona,  $\epsilon_0$  električna permitivnost vakuuma. Navedene sume redom odgovaraju operatorima kinetičke energije gibanja jezgara ( $T_n$ ), kinetičke energije gibanja elektrona ( $T_e$ ), potencijalne energije odbijanja jezgara ( $V_{ee}$ ) na udaljenosti  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$  potencijalne energije privlačenja jezgara ( $V_{ne}$ ) na udaljenosti  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$  i elektrona na udaljenosti  $\mathbf{r}_{i\alpha}$  te potencijalne energije odbijanja elektrona ( $V_{ee}$ ) na udaljenosti  $\mathbf{r}_{ij}$ ,<sup>33,34</sup>. Pritom su u (11) zanemarene spin-orbitalne interakcije, tj. relativistički efekti koji su prvenstveno bitni za teške atome i mogu se naknadno uključiti preko relativističkih pseduopotencijala.

Nažalost, Schrödingerovu jednadžbu moguće egzaktno riješiti samo za sustave s dvije čestice (i u posebnim slučajevima s tri) pa je za veće sustave potrebno uvesti niz aproksimacija. Born-Oppenheimerova aproksimacija (BO) temelji se na činjenici da je masa elektrona puno manja od masa jezgara te se elektron trenutačno prilagodi promjeni potencijala jezgre. Stoga se jezgre mogu tretirati kao klasična tijela iz čega slijedi da je

moгуće separirati elektronsku i nuklearne valnu funkciju

$$\Psi(\{\mathbf{x}\}; \{\mathbf{R}\}) = \Psi_e(\{\mathbf{x}\}; \{\mathbf{R}\})\Psi_n(\{\mathbf{R}\}). \quad (12)$$

Ukupna se energija molekule i oblik valne funkcije zatim mogu dobiti rješavanjem vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{x}\}; \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{x}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (13)$$

gdje je  $E$  ukupna energija, a  $\mathbf{x}$  i  $\mathbf{R}$  su skupovi konfiguracijskih varijabli elektrona i jezgara.

Nakon BO elektronska valna funkcija ovisi o koordinatama jezgara samo parametarski pa je moguće odvojeno riješiti Schrödingerovu jednadžbu za fiksne položaje jezgara

$$\hat{H}_e\Psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + V_{nn})\Psi_e = E_e\Psi_e. \quad (14)$$

Doprinos internuklearnih repulzija ( $V_{nn}$ ) je konstanta i može se naknadno pribrojiti, no doprinos interelektronskih repulzija ( $V_{ee}$ ), koji odgovara elektronskoj korelaciji, čini jednadžbu neseparabilnom i onemogućuje raspisivanje valne funkcije u linearnu kombinaciju jednoelektronskih valnih funkcija (spinorbitala).

Postoji niz različitih pristupa kako aproksimativno izračunati doprinos elektronskih korelacija, a u ovom radu korištena je teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) i simetrijski adaptirana perturbacijska teorija.

Elektronska valna funkcija je  $4N$  dimenzionalna funkcija, no nakon separacije varijabli u jedn. (14) može ju se raspisati u Slaterovu determinantnu. Slaterova determinanta je linearna kombinacija jednoelektronskih funkcija (tzv. spinorbitala) koja zadovoljava Paulijev princip antisimetričnosti valne funkcije s obzirom na izmjenu fermiona i glasi

$$\Psi_e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (15)$$

gdje su  $\chi_i$  spinorbitale,  $N$  broj elektrona i  $\{\mathbf{x}_i\}$  konfiguracijske koordinate elektrona.<sup>33</sup>

Budući da je u prvom koraku raspodjela elektrona nepoznata, potrebno je pretpostaviti efektivni potencijal koji se zatim iterativno utočnjava rješavanjem Schrödingerove jednadžbe do samousklađenosti polja (engl. *self consistent field*, SCF), odnosno dok se daljnjim iteracijama, do unaprijed definiranog praga, ne postiže značajna promjena u en-

ergiji. Rješenje Schrödingerove jednadžbe za sve moguće konfiguracije atoma u konačnici daje  $3N$ -dimenzionalnu hiperplohu potencijalne energije (engl. *potential energy surface*, PES) koja opisuje sva svojstva molekule.

**Osnovni skupovi** Kako bi se parcijalne diferencijalne jednadžbe koje se pojavljuju prilikom rješavanja elektronske Schrödingerove jednadžbe mogle računski brže riješiti, orbitale se raspisuju u linearnu kombinaciju nekog *osnovnog skupa* funkcija (najčešće Gaussijana ili ravnih valova) koji zadovoljava iste rubne uvjete kao i traženo rješenje. Što je osnovni skup veći (sadrži više funkcija) to je opis valne funkcije bolji, ali računalno zahtjevniji. Za dobar opis veza u molekulskim sustavima potrebno je dodati polarizacijske funkcije u osnovni skup kako bi se povećala fleksibilnost atomskih orbitala oko jezgara (naime elektronska gustoća nije simetrična oko jezgara u molekulama). Često se dodaju i difuzne funkcije koje poboljšavaju opis rubnih dijelova atomskih orbitala što je posebno važno kod modeliranja velikih, *mekanih* atoma i aniona kao što su halogeni atomi.

**Energija interakcije i pogreška superpozicije osnovnog skupa** Najčešće se u *ab initio* računima nastoji odrediti energija formiranja supermolekule (sup) prilikom reakcije kompleksacije, odnosno interakcije ( $\Delta E$ ) reaktanta (mon),

$$E_{\text{int}} = E_{\text{sup}}^{(S)} - \sum_i E_{\text{mon},i}^{(M_i)}, \quad (16)$$

gdje je S osnovni skup supermolekule (sup), a  $\{M_i\}$  su osnovni skupovi pojedinih monomera (mon). Razvoj valne funkcije u konačni osnovni skup je samo po sebi aproksimativno, a radi ubrzanja računa često su korišteni nedovoljno veliki osnovni skupovi koji ne mogu adekvatno opisati valnu funkciju. Ipak, u izračunu relativnih energija očekuje se djelomično poništavanje pogrešaka, no zbog različitih veličina osnovnih skupova supermolekule i monomera od kojih je sastavljena javlja se pogreška superpozicije osnovnog skupa (engl. *basis set superposition error*, BSSE) u interagirajućoj regiji pa izraz za interakcijsku energiju poprima oblik

$$E_{\text{int}} = E_{\text{sup}}^{(S)} - \sum_i E_{\text{mon},i}^{(M_i)} - E_{\text{BSSE}}, \quad (17)$$

gdje je  $E_{\text{BSSE}}$  energijska korekcija BSSE. Naime supermolekula će u interagirajućoj regiji, u kojoj se osnovni skupovi monomera preklapanju, efektivno imati puno veći efektivni osnovni skup pa tako i fleksibilnost u opisu valne funkcije što će dovesti do precjenjivanja

energije interakcije. Za manje osnovne skupove korekcija se najčešće vrši *counterpoise* metodom koja se temelji na ponavljanju svih računa monomera na osnovnom skupu supermolekule prema relaciji

$$E_{\text{BSSE}} = \sum_i \left( E_{\text{mon},i}^{(\text{S})} - E_{\text{mon},i}^{(\text{M}_i)} \right). \quad (18)$$

U graničnom slučaju jako velikih osnovnih skupova,  $E_{\text{BSSE}}$  će biti zanemariva pa korekcija tad nema smisla i može samo pogoršati rezultate.

**Born-Oppenheimerova molekularna dinamika (BOMD)** Unutar BO aproksimacije, dinamiku sustava na PES-u može se simulirati propagiranjem klasičnih jednadžbi gibanja jezgara. U svakom sljedećem vremenskom koraku SCF procedura se ponovi kako bi sustav ostao u osnovnom elektronskom stanju. Iz Lagrangiana

$$\mathcal{L}_{\text{BO}}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) = T(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) - V(\{\psi_i\}; \mathbf{R}) \quad (19)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}^2 - \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] + \text{ortonorm.}, \quad (20)$$

preko Euler-Lagranegovih jednadžbi,<sup>35</sup> izvedu se jednadžbe gibanja (EOM),

$$m_{\alpha} \ddot{\mathbf{r}}_{\alpha}(t) = -\nabla_{\alpha} \left( \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] \Big|_{\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}} \right), \quad (21)$$

$$E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle, \quad (22)$$

pri čemu je uvjet ortonormiranosti orbitala  $\{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}\}$  zadovoljen u svakom koraku.

### 3.1.2. Teorija funkcionala gustoće

DFT se temelji na pretpostavci da se energija koja ovisi o  $N$  elektronskih valnih funkcija, tj. o  $4N$  varijabli može zapisati kao funkcional elektronske gustoće koja ovisi samo o 3 prostorne varijable pritom elektronska gustoća osnovnog stanja  $\rho_0$  minimizira eneregiju (Hohenberg-Kohnovi teoremi,<sup>34</sup>). U Kohn-Shamovom pristupu problem interagirajućih elektrona u efektivnom potencijalu svodi se na problem neinteragirajućih elektrona u efektivnom potencijalu  $V_{\text{KS}}$  koji je funkcional elektronske gustoće i uključuje Coulombske interelektronske repulzije i izmjenjsko-korelacijsku energiju,<sup>34</sup>. Schrödingerova jednadžba



svodi se na Kohn-Shamove jednadžbe

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{KS}}[\rho_0](\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (23)$$

gdje prvi član odgovara kinetičkoj energiji, drugi član Kohn-Shamovom potencijalu, a  $\psi_i^{\text{KS}}$  Kohn-Shamovim orbitalama i  $\epsilon_i$  vlastitim energijama. Kohn-Shamove orbitale utočnjavaju se iterativno na način da minimiziraju energiju i reproduciraju elektronsku gustoću osnovnog stanja

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \min_{E_0} \sum_i |\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2. \quad (24)$$

Kohn-Shamov potencijal je zbroj efektivnog potencijala jezgara  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , Hartreejevog (Coulombskog) potencijala  $V_{\text{H}}[\rho_0](\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  koji opisuje elektrostatske repulzije elektrona i izmjenko-korelacijskog potencijala  $V_{xc}[\rho_0](\mathbf{r})$  koji opisuje izmjenu elektrona i njihovu korelaciju. Ukupna energija definirana je relacijom

$$E_e^{\text{DFT}} = \sum_i \epsilon_i - \int d^3\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2} V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc}, \quad (25)$$

gdje je  $E_{xc}[\rho_0] = \int V_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}) \delta\rho_0(\mathbf{r})$ , izmjenko-korelacijska energija. Ključna prednost DFT metoda nalazi se u efikasnom uključivanju izmjenko-korelacijskog funkcionala bez značajnog povećanja vremena računa. Nažalost njegov egzaktan oblik nije poznat. Ipak, nizom sve točnijih aproksimacija,

$$\text{local density approximation (LDA)} \rightarrow \text{generalized gradient approximation (GGA)} \rightarrow \quad (26)$$

$$\rightarrow \text{meta-GGA} \rightarrow \text{hybrid} \rightarrow \text{double-hybrid} \rightarrow \text{range-separated}, \quad (27)$$

i parametrizacijom preko empirijskih podataka, moderni funkcionali približavaju se kemijskoj točnosti. Nažalost, energija nije dovoljno dobar kriterij za određivanje točnosti te postoji niz različitih funkcionala koji daju slične energije, ali netočne sile. Daljnje unaprijeđenje DFT-a zasigurno će se razvijati u smjeru parametrizacije s obzirom na energije i vibracijske frekvencije.

Teoretski rigorozniji uvod u teoriju funkcionala gustoće može se pronaći u literaturi.<sup>34</sup>

### 3.1.3. Simetrijski adaptirana perturbacijska teorija

SAPT je poseban oblik Rayleigh-Schrödingerove perturbacijske teorije (RS) koja se temelji na razvoju valne funkcije  $\Psi$  i ukupne energije  $E$  u Taylorove redove.<sup>33</sup>

$$\Psi = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \quad (28)$$

$$E = \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \quad (29)$$

Energijski doprinos elektronske korelacije tretira se kao mala perturbacija ( $\lambda$ ) Hartree-Fockovog Hamiltonijana ( $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ ). Uvrštavanjem jedn. (29) u Schrödingerovu jednadžbu dobije se,<sup>33</sup>

$$\left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \right) \left( \sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left( \sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \left( \sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right). \quad (30)$$

U SAPT metodi međumolekulski interakcijski potencijal i unutar molekulska elektronska korelacija razvijaju u trostruko perturbirani red, a RS valna funkcija naknadno se antisimetrizira s obzirom na izmjenju elektrona. Pojedini članovi u razvoju mogu se raščlaniti na kemijski intuitivne doprinose prikazane na shemi Sl. 1.<sup>8,36</sup>

Hamiltonijan u SAPT metodi glasi

$$\hat{H} = \hat{F}_A + \hat{W}_A + \hat{F}_B + \hat{W}_B + \hat{V}, \quad (31)$$

pritom su  $\hat{F}$  Fockovi operatori,  $\hat{W}$  operatori fluktuacijskih potencijala koji predstavljaju elektronsku korelaciju unutar monomera A i B, a  $\hat{V}$  operator interakcijskog potencijala između monomera.<sup>8,36</sup>

SAPT se prvenstveno koristi za izračun interakcijskih energija dimera, a sama energija se raspisuje u trostruki perturbacijski red,

$$E_{\text{SAPT}} = \sum_{v=1}^{\infty} \sum_{w(B)=0}^{\infty} \sum_{w(A)=0}^{\infty} E^{vw}, \quad (32)$$

pritom je  $w = w(A) + w(B)$  ukupni red unutar monomernog fluktuacijskog potencijala, a  $v$  red interakcijskog potencijala.<sup>8,36</sup>

Moguće je na različite načine grupirati mješane doprinose, no u ovom radu korišteno

je grupiranje prema Ref.<sup>37</sup>.

Budući da svaki sljedeći red članova sadrži sve manje i manje korekcije, uobičajeno je zanemariti članove viših redova, no usprkos tomu metoda zadržava točnost blisku ili bolju od 1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Zanemarivanjem svih članova u perturbativnom razvoju pojedinih monomera dobiva se izraz za energiju,<sup>8,36</sup>

$$E_{\text{SAPT0}} = E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{rep}}^{(10)} + E_{\text{pol,odziv}}^{(20)} + E_{\text{rep-pol,odziv}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{rep-disp}}^{(20)} + \delta_{\text{HF}}^{(2)}. \quad (33)$$

Svi repulzivno-izmjenjski članovi u SAPT-u proizlaze iz antisimetrizacije valnih funkcija monomera A i B.

Dodatni član  $\delta_{\text{HF}}^{(2)}$  proizlazi iz polarizacijskih efekata višeg reda, a računa se prema relaciji,

$$\delta_{\text{HF}}^{(2)} = E_{\text{int}}^{\text{HF}} - (E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{rep}}^{(10)} + E_{\text{pol,odziv}}^{(20)} + E_{\text{rep-pol,odziv}}^{(20)}), \quad (34)$$

pritom je  $E_{\text{HF}}$  interakcijska energija dimera na *Hartree-Fockovoj* razini teorije.<sup>8,36</sup>

Esencijalno, SAPT0 daje Hartree-Fockovu interakcijsku energiju uz dodatne perturbativne članove za disperzni doprinos energije interakcije između monomera. Budući da se u SAPT metodi antisimetrizacija vrši naknadno nad Rayleigh-Schrödingerovom vlanom funkcijom pomoću operatora antisimetrizacije

$$\hat{A} = 1 - \hat{P}_1 + \hat{P}_2 - \hat{P}_3 + \dots, \quad (35)$$

pri čemu su  $\{\hat{P}_i\}$  operatori izmjene  $i$  parova elektrona, izmjena više od jednog para između monomera ima zanemariv utjecaj na energije, a znatno usporava račun, stoga se u SAPT0 zanemaruju (tzv.  $S^2$  aproksimacija). Nažalost  $S^2$  aproksimacija ne vrijedi za male udaljenosti pa se repulzivno-izmjenjski članovi korigiraju empirijski skaliranjem s omjerom

$$p_{\text{rep}}(\alpha) = \left( \frac{E_{\text{rep}}^{(10)}}{E_{\text{rep}}^{(10)}(S^2)} \right)^\alpha. \quad (36)$$

Pritom parametar skaliranja  $\alpha = 3$  daje najbolje rezultate za jake nevezne interakcije poput vodikovih veza,<sup>8,37</sup> stoga se može pretpostaviti da će optimalno djelovati i na halogenske veze. Izraz za korigiranu energiju glasi

$$E_{\text{sSAPT0}} = E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{rep}}^{(10)} + E_{\text{pol,odziv}}^{(20)} + p_{\text{rep}}(3)E_{\text{rep-pol,odziv}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + p_{\text{rep}}(3)E_{\text{rep-disp}}^{(20)} + \delta_{\text{HF}}^{(2)}. \quad (37)$$

Unutar ovog rada dekompozicija interakcijskih energija provedena je isključivo SAPT0 i sSAPT0 metodama s obzirom da sSAPT0 daje odlične rezultate s osnovnim skupovima osrednje veličine (poput Dunningovog `jun-cc-pVDZ` i Karlsruheovog `def2-TZVP`), a ne zahtjeva previše računalnog vremena. Kvaliteta sSAPT0 rezultata degradira se kod sustava u kojima je dominantan doprinos interakcijskoj energiji disperzni, što za XB i HB nije slučaj. Iako takvi sustavi ovdje nisu proučavani, radi potpunosti navedeni su izrazi za najtočnije i najčešće korištene metode višeg reda.

SAPT2 sadrži iste članove za disperzni doprinos kao i SAPT0, ali dodaje članove za elektrostatski, polarizacijski i repulzivno-izmjenjski doprinos do drugog reda s obzirom na elektronsku korelaciju unutar monomera stoga je nešto točniji,<sup>8,36,37</sup>

$$E_{\text{SAPT2}} = E_{\text{SAPT0}} + E_{\text{elst,odziv}}^{(12)} + E_{\text{rep}}^{(11)} + E_{\text{rep}}^{(12)} + {}^tE_{\text{pol}}^{(22)} + {}^tE_{\text{rep-pol}}^{(22)}. \quad (38)$$

Za slučajeve kad je disperzni doprinos interakcije monomera dominantan (poput  $\pi \cdots \pi$  interakcija u benzenskom dimeru) preporuča se upotreba SAPT2+ metode koja sadrži dodatne disperzne članove,

$$E_{\text{SAPT2+}} = E_{\text{SAPT2}} + E_{\text{disp}}^{(21)} + E_{\text{disp}}^{(22)}, \quad (39)$$

pritom vrijedi istaknuti kako račun disperznih članova znatno usporava račun ( $\sim \mathcal{O}(N^7)$ ) pa je preporučljivo uvesti aproksimacije zamrzavanja jezgrenih elektrona, smanjenje broja virtualnih orbitala i korištenje MP2 prirodnih orbitala.<sup>37</sup>

**Prijenos naboja** U standardnoj implementaciji SAPT osnovne funkcije su centrirane na dimeru pa SAPT ne pati od pogreške superpozicije osnovnog skupa, drugim riječima računi monomeri sadrže virtualne osnovne funkcije dimera.<sup>8</sup> Budući da su na monomeru u dimernom skupu moguće pobude u virtualne orbitale drugog monomera, SAPT u dimernom osnovnom skupu može opisati prijenos naboja. U suprotnom, ako u energije monomera računaju samo u pripadajućim monomernim skupovima, prijenos naboja nije moguć. Prema *Stone et al.*<sup>38</sup>, razlika u energijama tih računa omogućuje procjenu energije prijenosa naboja. Najveći doprinos energiji prijenosa naboja imaju članovi drugog reda jer članovi prvog reda nemaju polarizacijski doprinos, a članovi višeg reda prvenstveno

korigiraju disperzne doprinose pa se može zapisati

$$E_{\text{CT}}^{(2)} = \Delta E_{\text{pol}}^{(2)} - \Delta E_{\text{rep-pol}}^{(2)}, \quad (40)$$

$$\Delta E_{\text{pol}}^{(2)} = E_{\text{pol}}^{(2)}(\{\phi_i\}_{\text{dimer}}) - E_{\text{pol}}^{(2)}(\{\phi_i\}_{\text{monomer}}) \quad (41)$$

$$\Delta E_{\text{rep-pol}}^{(2)} = E_{\text{rep-pol}}^{(2)}(\{\phi_i\}_{\text{dimer}}) - E_{\text{pol-rep}}^{(2)}(\{\phi_i\}_{\text{monomer}}) \quad (42)$$

pri čemu su  $\{\phi_i\}$  skupovi osnovnih funkcija. Pritom vrijedi istaknuti kako je ova metoda primjenjiva samo kad je korišteni osnovni skup na monomeru nedovoljno velik da potpuno opiše interagirajuću regiju, u suprotnom  $E_{\text{CT}}^{(2)} \rightarrow 0$  jer će veliki osnovni skup imati znatnu fleksibilnost u interagirajućoj regiji, drugim riječima u izostanku BSSE na monomernom skupu, ova metoda nije primjenjiva.

#### 3.1.4. Kvantna teorija atoma u molekulama

QTAIM temelji se na topološkoj analizi elektronske gustoće (prethodno definirane u poglavlju 3.1)

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = N \int \psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{R}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{R}) d\tau, \quad (43)$$

ili gustoće naboja ( $\rho_q = -e\rho$ ) pri čemu topološka svojstva te njihove derivacije omogućuju egzaktno raščlanjivanje kemijskih veza (i neveznih interakcija) preko putanja veza i kritičnih točaka veza.<sup>39</sup>

Elektronska gustoća može se odrediti eksperimentalno (difrakcijom X-zraka) i kvantno-kemijski što omogućuje njihovu izravnu usporedbu preko QTAIM analize, pritom premošćujući empirijska i teorijska istraživanja.

Iz mape elektronske gustoće moguće je QTAIM analizom odrediti vrste kemijskih veza, njihove redove i jakosti te parcijalne naboje s obzirom da se regije pridružene pojedinim atraktorima (jezgrama) ne preklapaju.<sup>39</sup>

U kritičnim točkama (CP) funkcije elektronske gustoće njen gradijent iščezava ( $\nabla \rho(\mathbf{r}_{\text{CP}}) = 0$ ), a same točke imaju različite fizikalne interpretacije s obzirom na iznose vlastitih vrijednosti ( $\lambda = \{\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z\}$ ) Hessiana elektronske gustoće,

$$\mathbf{H}[\rho(\mathbf{r})] = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial z} \end{pmatrix}, \quad (44)$$

koje se dobivaju preko karakterističnih jednadžbi,

$$\det(\mathbf{H} - \lambda_i \mathbf{I}) = 0 \quad (45)$$

pri čemu vlastite vrijednosti odgovaraju glavnim osima zakrivljenosti, a ukupna zakrivljenost dana je Laplacianom elektronske gustoće,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=j} \frac{\partial^2 \rho}{\partial q_i \partial q_j} = \text{tr } \lambda$ .

CP se obilježavaju brojem  $\lambda_i \neq 0$  (rangom), i sumom njihovih predznaka (potpisom). Ako je zakrivljenost ranga 3, CP imaju različita fizikalna značenja:

NCP (**3,-3**) – CP atraktora (jezgre), sve zakrivljenosti su negativne,  $\rho(\mathbf{r}_{\text{CP}})$  je lokalni maksimum,

BCP (**3,-1**) – CP veze,  $\rho(\mathbf{r}_{\text{CP}})$  je maksimum u dva smjera i minimum okomito na njih,

RCP (**3,1**) – CP prstena,  $\rho(\mathbf{r}_{\text{CP}})$  je minimum u dva smjera i maksimum okomito na njih,

CCP (**3,3**) – CP kaveza, sve zakrivljenosti su pozitivne,  $\rho(\mathbf{r}_{\text{CP}})$  je lokalni minimum.

Putanje gradijenta (istog iznosa) oko jednog atraktora predstavljaju prostor koji pripada atomu atraktora, putanje koje ne pripadaju nijednom atraktoru predstavljaju površine tzv. topološkog atoma, a putanje koje povezuju dvije NCP kroz jednu BCP nazivaju se putanjama veze. Budući da će biti relevantno u kasnijem dijelu teksta ističe se da prisutnost takve putanje i same kritične točke veze ne znači da je interakcija nužno privlačna (što je uvjet da bi nešto bilo kemijska veza),<sup>40,41</sup> stoga se unutar ovog rada slijedi konvencija predložena u Ref.<sup>41</sup> i takve se točke nazivaju linijskim kritičnim točkama (LCP) i analogne putanje - linijske putanje.

Za procjenu kovalentnosti veza iz elektronske gustoće i Laplaciana mogu se izvesti i izrazi za gustoću kinetičke ( $\mathcal{G}$ ), potencijalne ( $\mathcal{V}$ ) i ukupne ( $\mathcal{H}$ ) energije elektrona u kritičnim točkama,

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho = 2\mathcal{G} + \mathcal{V} \quad (46)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{G} + \mathcal{V}, \quad (47)$$

pri čemu negativne vrijednosti  $\mathcal{H}$  ukazuje na kovalentni karakter veze.

### 3.1.5. Populacijska analiza prirodnih orbitala

Iako same orbitale nemaju fizikalno značenje pa su interpretacije kemijskih veza na osnovi vrsta orbitala, njihovih energija, oblika, dosega i orijentacija besmislene, populacijska

analiza može dati uvid u numeričku pozadinu provedenih računa raščlanjujući doprinose pojedinih atomskih orbitala (engl. *atomic orbital*, AO) čije linearne kombinacije čine molekulske orbitale (engl. *molecular orbital*, MO). Na taj način moguće je odrediti elektronske popunjenosti pojedinih MO i opisati distribuciju naboja oko atomskih centara te ponuditi kvalitativnu interpretaciju veza u kontekstu Lewisovih struktura koje su nefizikalne, ali bez sumnje koristan intuitivan model shvaćanja geometrije i reaktivnosti molekula.<sup>42</sup>

Unitarnim transformacijama atomskih orbitala moguće je dobiti orbitale koje se mogu interpretirati kemijski intuitivnim Lewisovim strukturama, a da pritom ne dolazi do promjena mjerljivih fizikalnih veličina (opservabli) poput elektronske gustoće. Svaki skup transformiranih AO čini ortonormirani osnovni skup, a redosljed transformacija

$$\text{AO} \rightarrow \text{NAO} \rightarrow \text{NHO} \rightarrow \text{NBO} \rightarrow \text{NLMO} \rightarrow \text{MO}$$

pri čemu su NAO prirodne atomske orbitale, NHO prirodne hibridne orbitale, NBO prirodne vezne orbitale i NLMO prirodne (semi-)lokalizirane molekulske orbitale, odgovara različitim stupnjevima lokalizacije elektronske gustoće. Jedna od bitnih prednosti lokaliziranih osnovnih skupova je što regije u kojima elektronska gustoća trne u nulu ne ulaze u račun što ubrzava SCF proceduru, olakšava konvergenciju i povećava točnost. NBO se mogu podijeliti na Lewisove monocentrične slobodne parove, dvocentrične vezne parove elektrona i ne-Lewisove trocentrične delokalizirane parove te rezonacijske vrste orbitala.<sup>42</sup> Popunjenost prirodnih orbitala  $g_i^A$  definiraju se preko relacije

$$g_i^A = \langle \phi_i | \Gamma^{(1)} | \phi_i \rangle, \quad (48)$$

i parcijalni atomski naboji  $q^A$  preko

$$q^A = Z_A - \sum_i g_i^A, \quad (49)$$

pritom je  $\Gamma^{(1)}$  operator reducirane gustoće prvog reda, a  $Z_A$  naboj jezgre atoma  $A$ . Pritom je zadovoljeno prvo Hundovo pravilo ( $0 \leq g_i^A \leq 2$ ) i aditivnost naboja,  $\sum_A \sum_i g_i^A =$  broj elektrona. Za razliku od Gaussovih, prirodne orbitale su strogo ortonormirane unutar atoma i među atomima,

$$\langle \phi_i^A | \phi_j^B \rangle = \delta_{ij} \delta_{AB}, \quad (50)$$

čime je očuvano Paulijevo načelo isključenja i omogućeno raščlanjeno pridruživanje svojstava omeđenim dijelovima prostora (npr. naboja oko pojedinih atoma).<sup>42</sup>

Posebno je zanimljiva (iako kontroverzna,<sup>19,43</sup>) u kontekstu neveznih interakcija procjena prijenosa naboja između Lewisovih struktura pomoću stabilizacijskih energija drugog reda

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -g \frac{\left| \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \hat{F} \right| \phi_{j^*}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_{j^*}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}}, \quad (51)$$

gdje je  $g$  popunjenost donorske orbitale,  $\varepsilon$  su orbitalne energije,  $\hat{F}$  je Fockov operator,  $\phi$  su orbitale, a  $i$  odnosno  $j^*$  je oznaka donora odnosno akceptora.<sup>42</sup>

### 3.1.6. Metoda diskretne reprezentacije varijabli

Rotacijski potencijal **dabco**-a u čvrstom stanju ( $V(\varphi)$ ) aproksimativno ovisi samo o rotacijskom kutu ( $\varphi$ ) s obzirom na prstene donora XB i periodičan je na intervalu  $[0, 2\pi]$  iz čega slijede granični uvjeti da se (njegove vlastite) valne funkcije poklapaju na rubovima.

Prikladan model za takav sustav je kruti ometani rotor čiji Hamiltonijan se može zapisati u PAM formalizmu (*principal axis method*) s

$$\hat{H}_{\text{rot}} = A\hat{P}_x^2 + B\hat{P}_y^2 + C\hat{P}_z^2 - 2C\hat{p}\hat{P}_z + F\hat{p} + V(\varphi), \quad (52)$$

ako se odabere koordinatni sustav u kojem je glavna os  $z$  cijelog sustava kolinearna s osi rotacije **dabco**-a.  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $F$  su rotacijske konstante, a  $\hat{P}$  su operatori ukupnog angularnog momenta u pojedinom smjeru osi koordinatnog sustava, dok  $\hat{p}\hat{P}$  predstavlja njihovo sprezanje (Coriolisovu silu). S obzirom da cijeli kristal ima drastično veći moment inercije od pojedinačne molekule **dabco**-a, njegova je rotacija adiabatski separabilna, tj. član Coriolisovog sprezanja je zanemariv, a njegova rotacijska konstanta je  $F \approx \frac{\hbar^2}{2I_\varphi}$ .<sup>22</sup> Na taj način rotacija **dabco**-a može se opisati jednodimenzionalnim Hamiltonijanom koji je numerički egzaktno riješiv,

$$\hat{H}_{\text{rot}} = -\frac{\hbar}{2I_\varphi} \frac{d^2}{d\varphi^2} + \hat{V}(\varphi), \quad (53)$$

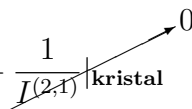
gdje je  $I_\varphi$  reducirani moment inercije rotirajuće skupine atoma.<sup>22</sup> Vlastite funkcije rotaci-



jskog Hamiltonijana imaju oblik azimutnih funkcija

$$|\Phi_n(\varphi)\rangle = \frac{e^{in\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad n \in [0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N], \quad (54)$$

koje zadovoljavaju periodičke granične uvjete. Određivanje reduciranog momenta inercije je problematično, stoga se uvodi apoksimacija koju su predložili *East et al.*,<sup>44</sup>

$$\frac{1}{I^{(2,1)}_{\text{red}}} = \frac{1}{I^{(2,1)}_{\text{dabco}}} + \frac{1}{I^{(2,1)}_{\text{kristal}}} \quad (55)$$


, iz čega slijedi da je reducirani moment inercije ekvivalentan momentu inercije **dabco**-a oko svoje osi rotacije. Unutar metode diskretne reprezentacije varijabli (DVR), vlastite funkcije Hamiltonijana mogu se zapisati kao diskretna baza u obliku *grida*, tj. mreže  $2N + 1$  točaka,<sup>45</sup>

$$|\phi_i\rangle = i\Delta\varphi, \quad i \in [1, 2, \dots, 2N + 1], \quad (56)$$

gdje je uniformni razmak između susjednih točaka *grida*

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{2N + 1}. \quad (57)$$

Odabir razmaka je proizvoljan, no što je razmak manji to će opis valne funkcije biti točniji. Elementi matrice kinetičke energije su tad

$$\langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle = \frac{\hbar}{2I_\varphi}\Delta\varphi \sum_{n=-N}^N n^2 \frac{e^{in(\phi_i - \phi_j)}}{2\pi}, \quad (58)$$

što se može pojednostaviti,<sup>45</sup> na

$$\langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle = \frac{\hbar}{2I_\varphi}\Delta\varphi(-1)^{i-j} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{N(N+1)}{3}, & i = j \\ \frac{\cos[\pi(i-j)/(2N+1)]}{2\sin^2[\pi(i-j)/(2N+1)]}, & i \neq j \end{array} \right\}. \quad (59)$$

Matrica potencijalne energije je dijagonalna u reprezentaciji rotacijskog kuta ( $\varphi$ ) pa su njeni elementi

$$\langle\phi_j|\hat{V}|\phi_i\rangle = \delta_{i,j}V(\phi_i). \quad (60)$$

Vlastite energije i funkcije se na kraju dobiju dijagonalizacijom DVR Hamiltonijana, tj. rješavanjem sekularne jednačbe

$$\left( \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle - \delta_{i,j} E \right) |\Phi(\varphi)\rangle = 0. \quad (61)$$

## § 4. Eksperimentalni podatci

### 4.1. Sinteza kokristala

Reakcije nastajanja kokristala perfluoriranih halogenbenzena i **dabco**-a glasi



odnosno reakcija *N*-halogeniranih sukcinimida s **dabcom** glasi



gdje je  $\text{X} = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$ . Kako bi se istražila mogućnost nastanka rotacijske osovine koju čine vodikove veze i usporedila s halogenskim supramolekulskim rotorima, reakcije su ponovljene i za analogne spojeve s vodikovim vezama ( $\text{X} = \text{H}$ ).

#### 4.1.1. Mehanokemijska sinteza

Reaktanti su smješteni u posudice od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL zajedno s dvije kuglice promjera 7 mm načinjene od istog materijala. Mehanokemijska sinteza kokristala je zatim provedena u kugličnom mlinu **Retsch MM 200** uz frekvenciju trešnje od 25 Hz. Pregled mehanokemijskih pokusa prikazan je u tablicama Tab. 1 i Tab. 2

Tablica 1: Pregled mehanokemijskih pokusa za pripremu spojeva **(clpfb)<sub>2</sub>dabco**, **(brpfb)<sub>2</sub>dabco**, **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** i **(hpfb)<sub>2</sub>dabco**. Stehiometrijski omjer akceptor:donor u svim reakcijama iznosio je 1:2, a ukupna masa reaktanta 0,2 g.

donor	$\frac{m(\text{dabco})}{\text{g}}$	$\frac{\gamma(\text{donor})}{\text{g mL}^{-1}}$	$\frac{V(\text{donor})}{\mu\text{L}}$	kapljevina	$\frac{V(\text{kapljevina})}{\mu\text{L}}$	$\frac{t}{\text{min}}$
clpfb	0,04338	1,568	99,9	acetonitril	15	10
brpfb	0,03702	1,981	82,3	acetonitril	15	10
ipfb	0,03205	2,204	76,2	acetonitril	15	10
hpfb	0,05005	1,514	99,0	acetonitril	15	10
clpfb	0,04338	1,568	99,9	/	/	30
brpfb	0,03702	1,981	82,3	/	/	30
ipfb	0,03205	2,204	76,2	/	/	30
hpfb	0,05005	1,514	99,0	/	/	30

Tablica 2: Pregled mehanokemijskih pokusa za pripremu spojeva  $(\mathbf{ncs})_2\mathbf{dabco}$ ,  $(\mathbf{nbs})_2\mathbf{dabco}$ ,  $(\mathbf{nis})_2\mathbf{dabco}$  i  $(\mathbf{nhs})_2\mathbf{dabco}$ . Stehiometrijski omjer akceptor:donor u svim reakcijama iznosio je 1:2, a ukupna masa reaktanta 0,2 g.

donor	$\frac{m(\mathbf{dabco})}{\text{g}}$	$\frac{m(\mathbf{dabco})}{\text{g}}$	kapljevina	$\frac{V(\text{kapljevina})}{\mu\text{L}}$	$\frac{t}{\text{min}}$
ncs	0,05916	0,14084	acetone	20	5
nbs	0,04793	0,15207	acetone	20	5
nis	0,03991	0,16009	acetone	20	5
nhs	0,07229	0,12771	acetone	20	5
ncs	0,05916	0,14084	/	/	10
nbs	0,04793	0,15207	/	/	10
nis	0,03991	0,16009	/	/	10
nhs	0,07229	0,12771	/	/	10

#### 4.1.2. Sinteza u otopini

Kristalizacijski postupak u skupu spojeva  $(\mathbf{Xpfb})_2\mathbf{dabco}$  sastojao se od otapanja reaktanta u kristalizirkama okruglog ili ravnog dna uz blago zagrijavanje te stajanje a) na atmosferskim uvjetima pri  $T = 298\text{ K}$  b) u hladnjaku pri  $T = 280\text{ K}$ .

Kristalizacijski postupak u skupu spojeva  $(\mathbf{nXs})_2\mathbf{dabco}$  sastojao se od otapanja reaktanta u velikoj količini otapala u petrijevim zdjelicama kako bi se ubrzala kristalizacija i spriječio trenutačni raspad produkata. Smjese su zatim ostavljene u hladnjaku u svrhu pripreme većih kokristala i usporavanja raspada produkata. Također su provedene višeslojne kristalizacije na sniženoj temperaturi ( $T = 280\text{ K}$ ) u kristalizirkama širokog dna.  $\mathbf{dabco}$  je otopljen u benzenu, zatim je dodan sloj čistog benzena pa sloj čistog acetona i u najvišem sloju *N*-halogensukcinimid otopljen u acetonu.

Svi dobiveni kokristali profiltrirani su preko Büchnerovog lijevka pod sniženim tlakom. Pregled kristalizacijskih pokusa prikazan je u tablicama Tab. 3 i Tab. 4.

Tablica 3: Pregled pokusa kristalizacije  $(\mathbf{Xpfb})_2\mathbf{dabco}$  iz otopine. Omjer akceptor:donor u svim reakcijama bio je 1:2. Ukupna masa reaktanata iznosila je 0,2 g.

akceptor	donor	$\frac{m(\mathbf{dabco})}{\text{g}}$	$\frac{\gamma(\text{donor})}{\text{g mL}^{-1}}$	$\frac{V(\text{donor})}{\text{mL}}$	otapalo	$\frac{V(\text{otapalo})}{\mu\text{L}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
dabco	clpfb	0,04338	1,568	99,9	acetonitril	2/5/10	298/280
dabco	brpfb	0,03702	1,981	82,3	acetonitril	2/5/10	298/280
dabco	ipfb	0,03205	2,204	76,2	acetonitril	2/5/10	298/280
dabco	hpfb	0,05005	1,514	99,0	acetonitril	2/5/10	298/280
dabco	clpfb	0,04338	1,568	99,9	/	/	298/280
dabco	brpfb	0,03702	1,981	82,3	/	/	298/280
dabco	ipfb	0,03205	2,204	76,2	/	/	298/280
dabco	hpfb	0,05005	1,514	99,0	/	/	298/280

Tablica 4: Pregled pokusa kristalizacije  $(\mathbf{nXs})_2\mathbf{dabco}$  iz otopine. Omjer akceptor:donor u svim reakcijama bio je 1:2. Ukupna masa reaktanata iznosila je 0,2 g.

akceptor	donor	$\frac{m(\mathbf{dabco})}{\text{g}}$	$\frac{m(\text{akceptor})}{\text{g}}$	otapalo	$\frac{V(\text{otapalo})}{\text{mL}}$	$\frac{T}{\text{K}}$
dabco	ncs	0,05916	0,14084	aceton/metanol	5/20/35	280
dabco	nbs	0,04793	0,15207	aceton/metanol	5/20/35	280
dabco	nis	0,03991	0,16009	aceton/metanol	5/20/35	280
dabco	nhs	0,07229	0,12771	aceton/metanol	5+10+10+5	280
dabco	ncs	0,05916	0,14084	benzen+aceton	5+10+10+5	280
dabco	nbs	0,04793	0,15207	benzen+aceton	5+10+10+5	280
dabco	nis	0,03991	0,16009	benzen+aceton	5+10+10+5	280
dabco	nhs	0,07229	0,12771	benzen+aceton	5+10+10+5	280

## 4.2. Intrumentalne metode

### 4.2.1. Mjerenja difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu

Difrakcijski podatci za određivanje kristalne strukture na monokristalnom uzorku bez-nenskog solvata (**nis**)<sub>2</sub>**dabco** × C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> prikupljeni su na temperaturi od  $T = 298,15$  K.

Mjerenja SCXRD provedena su pri sobnoj temperaturi na Oxford Diffraction Xcalibur 3 Kappa CCD četverokružnom difraktometru s anodom od molibdena kao izvorom monokromatskog zračenja ( $\lambda(\text{Mo} - \text{K}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Radni napon cijevi iznosio je  $U = 50$  kV, a anoda je grijana strujom jakosti  $I = 40$  mA. Radom difraktometra upravljano je programskim paketom CrysAlis CCD 171.26,<sup>46</sup> a jedinične ćelije određene su programskim paketom CrysAlis RED 171.32.29<sup>47</sup> na temelju 15 difrakcijskih slika. Nakon određivanja parametara jediničnih ćelija. Prikupljeni podatci obrađeni su u istom programskom paketu, a molekulske i kristalne strukture određene su direktnim metodama pomoću programa SHELXS97, uz utočnjavanje pomoću programa SHELXL97.<sup>48</sup> Svi proračuni izvedeni su unutar programskog paketa WINGX.<sup>49</sup> Vodikovi atomi postavljeni su na računane položaje i utočnjeni izotropno, dok su teški atomi (N, C, O, I) utočnjeni anizotropno.

### 4.2.2. Mjerenja difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnim uzorcima

Mjerenja PXRd provedena su na PHILIPS PW 1840 difraktometru<sup>50</sup> uz monokromatsko zračenje  $\lambda(\text{Cu} - \text{K}\alpha) = 1,54056 \text{ \AA}$  uz radni napon cijevi  $U = 40$  kV i jakost struje  $I = 40$  mA pri sobnoj temperaturi. Polikristalni uzorci postavljeni su na stakleni držač, a intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o kutevima na rasponu  $5,0^\circ \leq \theta \leq 40,8^\circ$ , bilježen je scintilacijskim brojiлом u koracima od  $0,038^\circ$  uz trajanje mjerenja od  $0,3$  s po koraku. Intenziteti su normalizirani, a šum je pročišćen Gausovim filterom. Podatci su prikupljeni u Philips X'Pert Data Collector 1.3e<sup>51</sup> i obrađeni u programskom paketu Wolfram Mathematica 11.2.0.<sup>52</sup>

### 4.2.3. Infracrvena spektroskopija

Mjerenja infracrvenih spektara provedena su na PerkinElmer Spectrum TWO spektrometru tehnikom atenuirane ukupne refleksije (*engl. Attenuated total reflection, ATR*) na području valnih brojeva od  $4000 \text{ cm}^{-1}$  do  $450 \text{ cm}^{-1}$  uz pouzdanos od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dobiveni spektri su korigirani za pomak bazne linije, a intenziteti su normalizirani. Upravljanje spektrometrom i prikupljanje podataka obavljeno je u PerkinElmer Spectrum 10.4.2<sup>53</sup> programskom paketu, a obrada podataka provedena je u programskom paketu Wolfram

Mathematica 11.2.0<sup>52</sup>.

#### 4.2.4. Pretražna razlikovna kalorimetrija

DSC mjerenja provedena su na instrumentu Mettler-Toledo 821e. Oko 3 mg uzorka stavljeno je u probušenu aluminijsku posudicu (20  $\mu$ L) te je uzorak zagrijavana na temperaturnom intervalu od 200 – 420 K s temperaturnim korakom od 5 K/min. Kalorimetrijska komora je kontinuirano propuhivana suhim N<sub>2</sub> gas s protokom od 20 mL/min. Rezultati mjerenja su obrađeni u programskim paketima Mettler-Toledo StarE 9.2 i Wolfram Mathematica 11.2.0.

## § 5. Teorijski proračuni

### 5.1. Optimizacije geometrija

**Odabir DFT funkcionala** Odabran je M062X jer pokazuje najmanja apsolutna odstupanja u energijama halogenskih veza u usporedbi s energijama na CCSD(T)/CBS referentnoj razini teorije i poznatno je dobar u opisu nekovalentnih interakcija,<sup>19,54</sup> koje su ključne za formiranje rotacijske osovine. Drugi razlog je što je sam funkcional parametriziran za dobar opis dispresnih interakcija,<sup>55</sup> pa empirijske korekcije poput Grimmeove D3 nisu potrebne, nego čak pogoršavaju rezultate.<sup>54</sup> Konačni razlog je što programski paket AIMAll podržava elektronsku gustoću dobivenu korištenjem M062X funkcionala za izračun određenih topoloških svojstava.

Smislenost rezultata potvrđena je ponavljanjem jednog dijela proračuna (iako rezultati nisu uvršteni u diplomski rad) s  $\omega$ B97X-D funkcionalom koji daje podjednako dobre rezultate za nekovalentne interakcije (posebno halogenske veze), a dispresni doprinos uvrštava preko Grimmeovom D2 empirijske korekcije. Oba funkcionala sadrže značajan udio egzaktog doprinosa Hartee-Fockovog izmjenjensko-repulzivnog člana što se pokazalo kao bitan faktor u kvaliteti funkcionala za nevezne interakcije.<sup>19,54</sup>

#### 5.1.1. Plinska faza

Početne geometrije trimera pripremljene su semiempirijskom optimizacijom na PM6-D3H4X razini teorije u programskom paketu MOPAC2016<sup>56</sup>, a zatim na a) M062X/MidiX i b) M062X/def2-TZVP razini teorije u programskom paketu Gaussian 16 Rev. A,<sup>57</sup>. Optimizacije su prvo provedene uz narinutu simetriju u C<sub>s</sub> točkinoj grupi, a zatim su optimizirane u pravi minimum bez simetrije (C<sub>1</sub>).

Kako bi se utvrdilo jesu li optimizirane geometrije u pravim minimumima na PES-u, provedeni su frekvencijski proračuni kako bi se utvrdila eventualna prisutnost imaginarnih vibracijskih frekvencija.

Dodavanje difuznih osnovnih funkcija na halogene atome i akceptorske dušikove atome nije imalo značajan utjecaj na energiju ( $< 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), no pritom bi se utrostručilo trajanje optimizacija i frekvencijskih računa, stoga je korišten standardni Karlsruheov def2-TZVP osnovni skup koji predstavlja optimalnu ravnotežu između točnosti i trajanja računa.

### 5.1.2. Čvrsto stanje

**ONIOM** U kristalnoj strukturi (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco** snimljenoj na  $T = 103 \text{ K}$  i preuzetoj iz literature,<sup>7</sup> identificiran je trimer supramolekulskog rotora i njegov prvi sloj najbliže okoline (proizvoljno određen s obzirom na najbliže kontakte). Pomoću dvoslojne ONIOM metode (*engl. Our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*),<sup>58</sup> optimiziran je trimer na M062X/def2-TZVP DFT razini teorije u prvom sloju, dok je okolina zamrznuta u drugom sloju na PM7 semiempirijskoj razini teorije. Sloj okoline zamišljen je kao anizotropna gustoća naboja koja aproksimira kristalnu fazu i fiksira donore XB u ravninu, ostavljajući slobodan rotacijski stupanj slobode **dabco**-a. Pretpostavljena je izomorfnost kristalnih struktura (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** i (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco** te su utočene duljine D–X...N kontakata s obzirom na geometrijske parametre iz plinske faze.

## 5.2. Energije interakcija i topološka svojstva u plinskoj fazi

**Energije rotacijske osovine** Interakcijska energija formiranja supramolekulskog trimera zbroj je pojedinačnih doprinosa halogenskih odnosno vodikovih veza između ditopičnog **dabco**-a i monotopičnih donora sa svake strane. Ukoliko su zadovoljeni geometrijski, topološki i energijski uvjeti, te dvije veze čine rotacijsku osovinu,

$$E_{\text{os}} = E_{\text{int,A}} + E_{\text{int,B}}. \quad (62)$$

Iako proučavani spojevi nisu nužno rotori, u svrhu sažetosti izražavanja interakcijska energija trimera je u ostatku rada prozvana *energijom rotacijske osovine* ( $E_{\text{os}}$ ).

Sve stabilizirajuće energijske veličine u radu konvencionalno su negativne, dok su destabilizirajuće pozitivne.



**DFT** Izračuni energija interakcije trimera (rotacijskih osovina) ( $E_{os}$ ) provedeni su na M062X/def2-TZVP razini teorije a) bez b) sa *counterpoise* korekcijom BSSE u zadnjem koraku optimizacije geometrija. Energije pojedinačnih XB/HB izračunate su uzimanjem prosjeka ukupne energije. Sheme za izračun energija navedene su u poglavlju *Teorijska pozadina*.

**SAPT** SAPT izračuni interakcijskih energija i njihova dekompozicija na elektrostatske, repulzivno-izmjenjske, polarizacijske i disperzne doprinose provedeni su na SAPT0/def2-TZVP uz  $S^2$  aproksimaciju repulzivno-izmjenjskih članova u varijanti a) bez (SAPT0) b) sa (sSAPT0) skaliranjem repulzivnih članova za nevezne interakcije ( $\alpha = 3$ ). S obzirom da se u proučavanim spojevima očekuje dominantan elektrostatski doprinos, viši članovi perturbativnog reda koji prvenstveno korigiraju disperzne doprinose nisu potrebni, a znatno bi produljili trajanje računa. Proračuni su provedeni za interakciju a) donora A sa dimerom B i **dabco**-a (D-AD,  $E_{A,XB/HB}$ ) b) donora B sa dimerom A i **dabco**-a (DA-D,  $E_{B,XB/HB}$ ) c) dimerima A i B sa **dabcom** (D-A-D,  $E_{os}$ ).

Navedene razine teorije odabrane su na osnovi temeljitog testiranja optimalne kombinacije zanemarivanja članova u perturbativnom razvoju i osnovnih skupova.<sup>37</sup> Pritom dolazi do poništavanja pogreške u elektrostatskim i repulzivnim članovima stoga su izračunate interakcijske energije točne u redu veličine 1 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>37</sup>

Zbog predugog trajanja računa optimizacije na SAPT razini nisu uobičajene, stoga su provedeni *single point* proračuni u prethodno optimiziranim geometrijama na M062X/def2-TZVP razini teorije uz *counterpoise* korekcijeu BSSE.

Svi računi provedeni su u programskom paketu Psi4 1.2.dev,<sup>59</sup> uz aproksimaciju rezolucije identiteta i zamrzavanje jezgrenih elektrona što ima znemariv utjecaj na energije ( $< 0,2$  kcal mol<sup>-1</sup>).

**NPA** Analize prirodnih orbitala provedene su u programskom paketu NBO 3.1,<sup>42</sup> u optimiziranim geometrijama na M062X/def2-TZVP razini teorije.

**QTAIM** Topologije elektronske gustoće istražene su u formalizmu Kvantne teorije atoma u molekulama,<sup>40</sup> u programskom paketu AIMAll 17.11.14,<sup>60</sup> i Multiwfn 3.6 na elektronskim gustoćama dobivenim optimizacijama na M062X/def2-TZVP razini teorije uz *counterpoise* korekciju BSSE. Grafički prikazi kritičnih točaka i veznih putanja izrađeni su u programskom paketu Wolfram Mathematica 11.2,<sup>52</sup>.

### 5.3. Geometrijski parametri

Za strukturnu karakterizaciju proučavanih spojeva odabrano je osam glavnih geometrijskih parametara (Sl. 7):

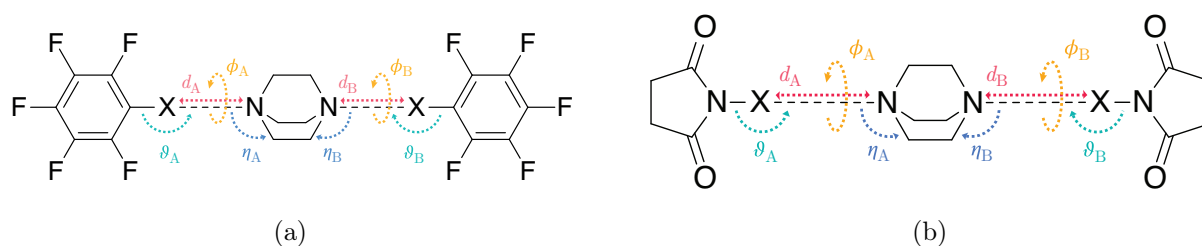
$d_A, d_B$  duljine XB/HB

$\vartheta_A, \vartheta_B$  kut koji acsXB/HB zatvaraju s donatorom,

$\eta_A, \eta_B$  kut koji acsXB/HB zatvaraju s akceptorom (**dabco**),

$\phi_A, \phi_B$  torzijski kut koji opisuje rotaciju donora s obzirom na akceptor duž osi koju čine dušikovi atomi na **dabco**-u.

Također su praćene duljine kovalentnih veza između donorskog halogenog/vodikovog atoma i samog donora ( $\ell_A, \ell_B$ ).



Slika 7: Odabrani geometrijski parametri a) (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco**, (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco** i (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco** b) (**ncs**)<sub>2</sub>**dabco**, (**nbs**)<sub>2</sub>**dabco** i (**nis**)<sub>2</sub>**dabco**. X = {Cl, Br, I}.

**Deformacija dabco-a** Dodatno su praćene konformacijske promjene **dabco**-a prilikom formiranja supramolekulskog rotora. Kroz ugljikove atome svakog od aliklnih mostova provučen je vektor, a međusobno odstupanje triju vektora od paralelnosti predstavlja stupanj razbijanja simetrije. Atomi koji čine vektore i pripadajući kutevi deformacije  $\{\delta\}$  prikazani su u tablici Tab. 5.

### 5.4. Pretraga ploha potencijalne energije

**Plinska faza** Zbog eksponencijalnog rasta dimenzionalnosti s brojem koordinata, pretrage PES-a nisu provedene za svih osam glavnih geometrijskih parametara (Sl. 7) istovremeno. Stoga su provedene dvodimenzionalne pretrage po koordinatama navedenim u tablici Tab. 6 na M062X/MidiX razini teorije uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi. Pretrage po torzijskim kutevima su ponovljene sa većim osnovnim skupom (def2-TZVP) zbog malih energijskih barijera između supramolekulskih rotamera, no pritom su na osnovi

Tablica 5: Geometrijski parametri koji opisuju razbijanje simetrije dabco-a ( $D_{3h} \rightarrow C_1$ ).  $X = \{\text{I, Br, Cl, H}\}$ .

spoj		atomi <sup>a</sup>
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	$\delta_1$	C36-C33-C30-C27
	$\delta_3$	C36-C33-C39-C42
	$\delta_3$	C42-C39-C27-C30
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	$\delta_1$	C36-C33-C30-C27
	$\delta_2$	C33-C36-C39-C42
	$\delta_3$	C42-C39-C27-C30

<sup>a</sup> Atomi su numerirani prema slici Sl. 35 za **(Xpfb)<sub>2</sub>dabco** odnosno prema Sl. 36 za **(nXs)<sub>2</sub>dabco**.

simetrije (ploha) reducirani rasponi pretraživanih koordinata. Potpune plohe rekonstruirane su prema utvrđenoj simetriji. S obzirom da optimizirane strukture **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** i **(nhs)<sub>2</sub>dabco** nisu linearne pretrage po njihovim torzijskim kutovima nisu provedene. Sve pretrage su uz zamrzavanje svih osim pretraživanih koordinata, kako bi se uštedilo računalo vrijeme. Skupovi geometrija za pretrage generirane su u programskom paketu **qcc rev. 0.682**,<sup>61</sup> a *single point* energije izračunate su u programskom paketu **Gaussian 16**.<sup>57</sup>

Tablica 6: Parametri 2D PES pretrage-svih proučavanih spojeva na M062X/MidiX razini teorije. Geometrije su prethodno optimizirane u  $C_1$  točkinoj grupi.  $X = \{\text{Cl, Br, I, H}\}$ .

spoj	koordinate	atomi <sup>a</sup>	korak <sup>b</sup>	interval <sup>b</sup>	broj koraka	
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	udaljenosti (kratkosežne)	$d_A, d_B$	X1-N25, X13-N26	0.3	-0.9 — 3.0	196
	udaljenosti (dalekosežne)	$d_A, d_B$	X1-N25, X13-N26	1.0	-1.0 — 10.0	144
	kut s donorem	$\vartheta_A, \vartheta_B$	N25-X1-C7, N26-X13-C19	5.0	-60.0 — 60.0	625
	kut s akceptorom	$\eta_A, \eta_B$	C39-N26-X1, C42-N25-X13	5.0	-40.0 — 40.0	289
	torzijski kut <sup>c</sup>	$\phi_A, \phi_B$	C12-C7-X1-C39, C20-C19-X13-C12	4.0	0.0 — 180.0	2116
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	udaljenosti XB (kratkosežne)	$d_A, d_B$	X1-N26, X13-N25	0.3	-0.9 — 3.0	196
	udaljenosti (dalekosežne)	$d_A, d_B$	X1-N26, X13-N25	1.0	-1.0 — 10.0	144
	kut s donorem	$\vartheta_A, \vartheta_B$	N26-X1-N2, N25-X13-N14	5.0	-60.0 — 60.0	625
	kut s akceptorom	$\eta_A, \eta_B$	C33-N26-X1, C36-N25-I13	5.0	-40.0 — 40.0	289
	torzijski kut <sup>c</sup>	$\phi_A, \phi_B$	C6-N2-X1-C30, C15-N14-X13-C27	4.0	0.0 — 180.0	2116

<sup>a</sup> Atomi su numerirani prema slici Sl. 35 za **(Xpfb)<sub>2</sub>dabco** odnosno prema Sl. 36 za **(nXs)<sub>2</sub>dabco**.

<sup>b</sup> Udaljenosti  $\{d\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima (°).

<sup>c</sup> Pretraga po torzijskim kutevima nije provedena za spojeve s vodikovom vezom ( $X = \text{H}$ ) budući da ne posjeduju linearnu osovinu rotacije.

Tablica 7: Parametri 2D PES pretrage torzijskih kutova ( $\phi_A$ ,  $\phi_B$ ) na M062X/def-TZVP razini teorije. Geometrije su prethodno optimizirane u  $C_s$  točkinoj grupi<sup>†</sup>. X = Cl, Br, I

spoj	atomi <sup>a</sup>	korak [ ° ]	interval [ ° ]	broj koraka <sup>b</sup>
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	C12-C7-X1-C39, C42-C13-X13-C19	5.0	0.0 — 180.0	1369 (343)
(nXs) <sub>2</sub> dabco	C3-N2-X1-C42, C39-X13-N14-C18	5.0	0.0 — 180.0	1369 (343)

<sup>a</sup> Atomi su numerirani prema slici Sl. 35 za (Xpfb)<sub>2</sub>dabco odnosno prema Sl. 36 za (nXs)<sub>2</sub>dabco.

<sup>b</sup> U prethodnoj PES pretrazi (Tab. 6) uočena je simetrija torzijskih ploha pa je ova pretraga provedena na 1/4 koordinata, dok su preostale koordinate generirane prema utvrđenoj simetriji.

<sup>†</sup> Prisutne imaginarne frekvencije su manje od *c.a.* 20 cm<sup>-1</sup> i odgovaraju prvenstveno razbijanju simetrije dabco-a ( $D_{3h} \rightarrow C_1$ ) prilikom formiranja supramolekulskog rotora te je njihov efekt na energiju zanemarivo malen. Iznimno spoj (clpfb)<sub>2</sub>dabco ima nezanemarivu imaginarnu frekvenciju (21,2 cm<sup>-1</sup>) koja odgovara izvijanju benzenskih prstena iz ravnine te struktura u pravom minimumu ( $C_1$ ) nema linearnu rotacijsku osovinu i nije rotor.

**Čvrsto stanje** Jednodimenzionalna pretraga po istovjetnim torzijskim kutovima ( $\phi_A = \phi_B$ ) s obzirom na oba donora (*statora*) provedena je na M062X/def2-TZVP razini teorije. Torzijski kutovi definirani su preko atoma  $\phi_A \rightarrow$  C12-C7-X1-C39 i  $\phi_B \rightarrow$  C42-C13-X13-C19, pretraženo je područje kuteva na intervalu od 0 – 360° sa korakom od 5°. Ukupni je broj koraka 72.

## 5.5. Frekvencijski proračuni i termokemija

**Frekvencijski proračuni** Frekvencijski proračuni provedeni su u programskom paketu Gaussian 16 Rev.A na prethodno optimiziranim geometrijama na svim proučavanim razinama teorije. Frekvencije su skalirane za korekciju aharmoničke efekata optimalnim faktorom  $\lambda = 0,9871$  za M062X/def2-TZVP kombinaciju razine teorije i osnovog skupa prema preporuci Kesharwani *et al.*<sup>62</sup>.

**Termokemijska analiza** Termokemijska analiza, implementirana uz frekvencijske proračune programskog paketa Gaussian 16, aproksimira sve frekvencije s harmoničkim oscilatorima (HO). Iako je moguće izračunati anharmoničke korekcije na bazi perturbacijske teorije, takav pristup je računalno prezahtjevan s obzirom na velik broj niskofrekventnih normalnih modova (<100 cm<sup>-1</sup>) u proučavanim sustavima. Osim toga, normalni modovi niskih frekvencija često odgovaraju torzijskim rotacijama koje imaju periodičke potencijale i deformacijama cikličkih prstena čiji su potencijali W-oblika.<sup>ii</sup>

<sup>ii</sup>Kako bi se dobili egzaktni doprinosi termodinamičkim veličinama trebalo bi identificirati niskofrekventne modove za koje ne vrijedi HO aproksimacija i zatim provesti PES pretrage po svakom od normalnih modova te numerički izračunati pripadajuća energijska stanja i njihove doprinose particijskoj funkciji.

Niskofrekventni doprinosi korigirani su preko Grimmeove kvaziharmoničke aproksimacije izraza za vibracijsku entropiju<sup>9</sup>. Metoda se bazira modificiranjem vibracijske entropije

$$S = w(\nu)S_{v,HO} + (1 - w(\nu)) S_{r,sRR}, \quad (63)$$

uvođenjem prekidne funkcije  $w(\nu)$  koja balansira entropijski doprinos između vibracijske entropije HO ( $S_{v,HO}$ ) i parametrizirane entropije slobodnog rotora ( $S_{r,sRR}$ ). Prekidna funkcija je oblika

$$w(\nu) = \frac{1}{1 + (\nu_{krit}/\nu)^4}, \quad (64)$$

gdje je  $\nu_{krit}$  frekvencija ispod koje dominiraju aharmonički doprinosi. Unutar ovog rada korištena je kritična frekvencija  $\nu_{krit} = 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Termodinamičke veličine izračunate su iz particijskih funkcija idealnog plina. Pritom su korišteni frekvencijski proračuni u geometrijama dobiveni na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

## 5.6. Račun rotacijskih stanja

Rotacijska stanja izračunata su u 1D potencijalu koji je dobiven je pretragom PES rotacije **dabco**-a u trimeru okruženim s jednim slojem zamrznute okoline unutar ONIOM metode. Rotacijska stanja i pripadajuće vlastite energije izračunata su numerički, diagonalizacijom rotacijskog Hamiltonijana DVR metodom u aproksimaciji krutog rotora. Moment inercije **dabco**-a izračunat je s obzirom na os koja prolazi kroz njegove dušikove atome i aproksimira rotacijsku osovinu te je iznosio  $I_\varphi = 194,26 \text{ amu}^2$ . Kao DVR baza korišten je grid od  $N = 10^{12}$  točaka. Udaljenost među točkama iznosila je  $\Delta\varphi = 3,1416 \cdot 10^{-12} \text{ \AA}^2$ .

## § 6. Rezultati i rasprava

### 6.1. Mape elektrostatskih potencijala polaznih spojeva

Izračunate mape elektrostatskog potencijala na izoplohi elektronske gustoće od 0.001 e/bohr<sup>3</sup> koja aproksimativno odgovara površini molekule (sadrži *c.a.* 96%  $\rho$ ) prikazane su za polazne spojeve na slici Sl. 8. Očekivano donori halogenske veze (**a-f**) posjeduju regiju pozitivnog elektrostatskog potencijala koja odgovara  $\sigma$ -šupljini koja je sferična, paralelna s D–X vezom i raste prema težim, polarizabilnijim halogenim atomima (Cl < Br < I). U usporedbi, donori vodikove veze (**g, h**) pokazuju široku i izduženu pozitivnu regiju ESP-a okomito na ravininu prstena koja je puno veća nego kod donora halogenske veze. Budući da je elektrostatski doprinos energiji halogenske veze dominantan, oblik ESP-a na površini molekule izravno će utjecati na usmjerenost veze stoga je za očekivati da će donori halogenske veze puno lakše zadovoljiti uvjet kolinearnosti obje veze da bi supramolekulski kompleks istovremeno bio i rotor.

U skupini donora halogenih veza (**nXs**)<sub>2</sub>**dabco**, dvostruko vezani kisikovi atomi izrazito negativnog ESP-a u okolini halogenog atoma imaju jači elektron-odvlačeći efekt od perfluoriranog benzenskog prsetna u (**Xpfb**)<sub>2</sub>**dabco** skupini spojeva. Navedena pojava se može razjasniti činjenicom da inače negativna regija ESP-a uzrokovana delokaliziranim  $\pi$  elektronima (u benzenu) iščezava perfluoriranjem budući da fluor kao najelektronegativniji element maksimalno odvlači elektronsku gustoću, no pritom se smanjuje njegova moć deformiranja elektronske gustoće u regiji težeg halogenog atoma (X = Cl, Br, I). Posljedično su veličine  $\sigma$ -šupljine i vrijednosti maksimalnog iznosa ESP-a ( $|\mathcal{V}|_{\max}$ ) veće za (**nXs**)<sub>2</sub>**dabco** (7,9 – 20,0 kcal mol<sup>-1</sup>) od (**Xpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (7,6 – 16,7 kcal mol<sup>-1</sup>).

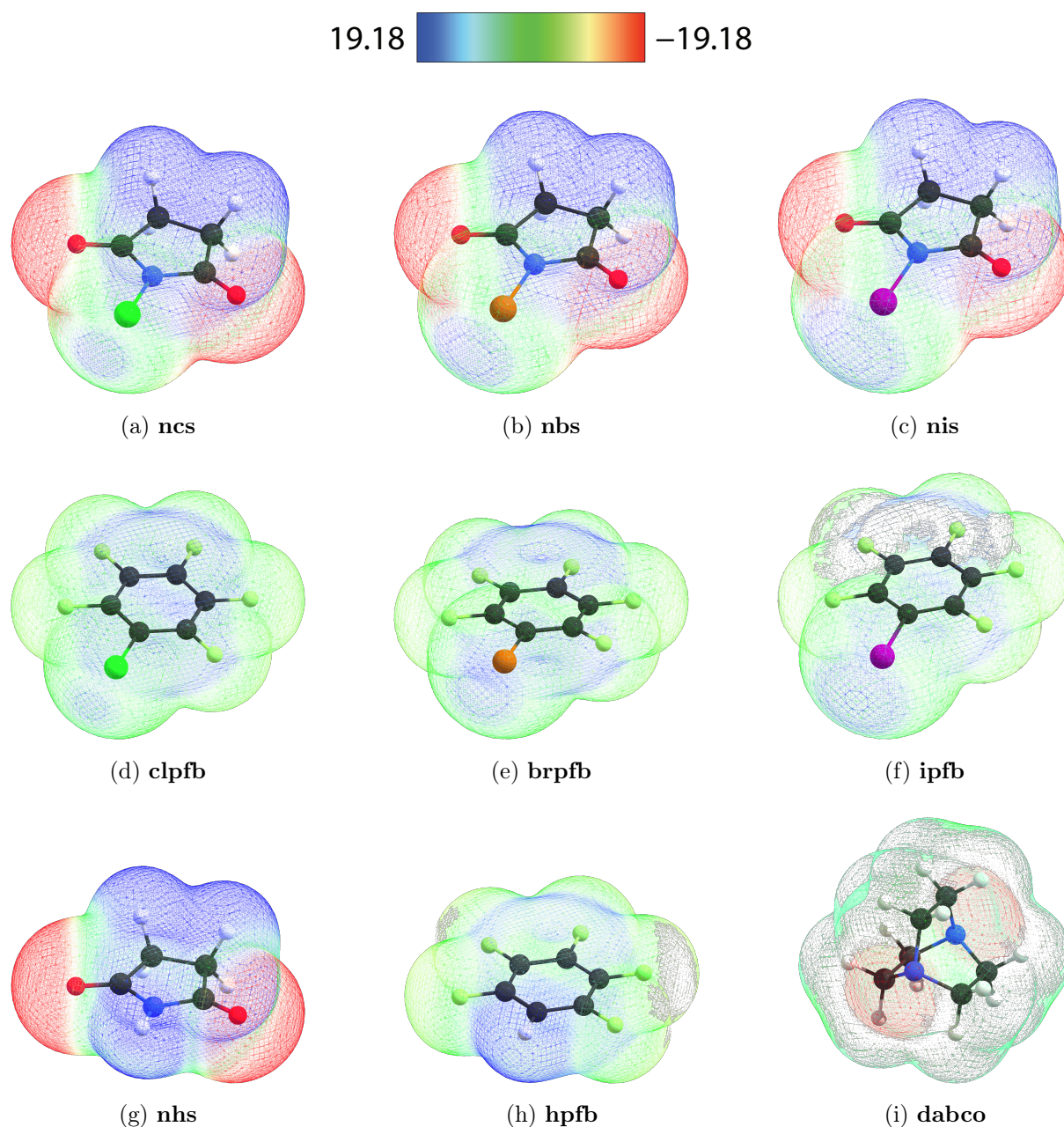
Donori vodikove veze, (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** i (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** pokazuju najveće iznose  $|\mathcal{V}|_{\max}$  u svojim skupinama iz čega bi se na posve elektrostatskom doprinosu moglo netočno zaključiti da će vodikove veze biti jače od halogenih, no za potpunu ideju o jakosti veza moraju se uzeti u obzir induksijski, disperzni i repulzivno-izmjenjski doprinosi.

Ditopični akceptor supramolekulske veze (**dabco**) također ima očekivani izgled mape te postoje dvije regije negativnog ESP-a lokalizirane na dušikovim atomima gdje se očekuju Lewisovi slobodni elektronski parovi. Negativne regije su paralelne, simetrične i uske što je ključno da bi **dabco** bio dobar rotor.

Vrijednosti maksimalnog iznosa ESP-a Lewisovih kiselina odnosno minimalnog iznosa za Lewisove bazu (**dabco**) prikazane su u tablici Tab. 8.

Tablica 8: Maksimalne vrijednosti apsolutnog iznosa elektrostatskog potencijala na izoplohi elektronske gustoće ( $0.001 e/\text{bohr}^3$ ) u regiji halogenske odnosno vodikove veze za sve polazne spojeve. Regije pozitivnog ESP-a na halogenim atomima odgovaraju  $\sigma$ -šupljinama.

spoj	atom	$\frac{ \mathcal{V} _{\max}}{\text{kcal mol}^{-1}}$
<b>dabco</b>	$N_A, N_B$	-19,17
<b>nis</b>	I	19,97
<b>nbs</b>	Br	16,29
<b>ncs</b>	Cl	7,90
<b>nhs</b>	H	21,89
<b>ipfb</b>	I	16,72
<b>brpfb</b>	Br	11,02
<b>clpfb</b>	Cl	7,65
<b>hpfb</b>	H	18,62



Slika 8: Mape elektrostatskog potencijala polaznih spojeva u plinskoj fazi prikazane na izoplohi elektronske gustoće ( $0.001 \text{ e/bohr}^3$ ) izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije. Vrijednosti ESP-a su u jedinicama  $\text{kcal mol}^{-1}$ .



## 6.2. Rezultati sinteza

**Mehanokemijski pokusi** Rezultati mehanokemijske sinteze suhim i kapljevinom potpomognutim mljevenjem prikazani su u tablici Tab. 9. Eksperimentalni i teorijski izračunati (iz poznatih kristalnih struktura) PXRD difraktogrami produkata i polaznih spojeva prikazani su na slici section 6.2. Difraktogrami perfluoriranih halogenbenzena nisu prikazani s obzirom da su u tekućem stanju.

Na temelju preklapanja difraktograma polaznih spojeva i produkata može se zaključiti da u reakciji **dabco**-a sa *N*-halogeniranim sukcinimidima dolazi do nastanka novih kristalnih spojeva. Na osnovni odlično poklapanje signala **(nis)<sub>2</sub>dabco** i **(nbs)<sub>2</sub>dabco** može se zaključiti da su spojevi izomorfni, odnosno da imaju vrlo slične kristalne strukture, a poklapanje sa signalima izračunatim iz prethodno poznate strukture **(nbs)<sub>2</sub>dabco**,<sup>?</sup> ukazuje da bi spojevi moglo biti supramolekulski rotori.

U skupu spojeva s perfluoriranim halogenbenzenima jedino je u reakciji **dabco**-a sa **ipfb** nastao kristalni produkt, dok je u svim ostalim reakcijama nastala homogena i bezbojna smjesa. Odlično preklapanje eksperimentalno određenog difraktograma i teorijski izračunatog iz kristalne strukture,<sup>7</sup> dokazano je da nastaje supramolekulski rotor, **(ipfb)<sub>2</sub>dabco**.

Tablica 9: Ishodi mehanokemijskih pokusa.

akceptor	donor	kapljevina	$\frac{V(\text{kapljevina})}{\mu\text{L}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	ishod
dabco	ncs	aceton	15	5	a
dabco	nbs	aceton	15	5	b
dabco	nis	aceton	15	5	c
dabco	nhs	aceton	15	5	d
dabco	ncs	/	/	10	e
dabco	nbs	/	/	10	b
dabco	nis	/	/	10	c
dabco	nhs	/	/	10	d
dabco	clpfb	acetonitril	15	5	f
dabco	brpfb	acetonitril	15	5	f
dabco	ipfb	acetonitril	15	5	f
dabco	hpfb	acetonitril	15	5	f
dabco	clpfb	/	/	30	f
dabco	brpfb	/	/	30	f
dabco	ipfb	/	/	30	f
dabco	hpfb	/	/	30	f

<sup>a</sup> mogući kokristal (**ncs**)<sub>2</sub>**dabco**, raspad unutar 5 min

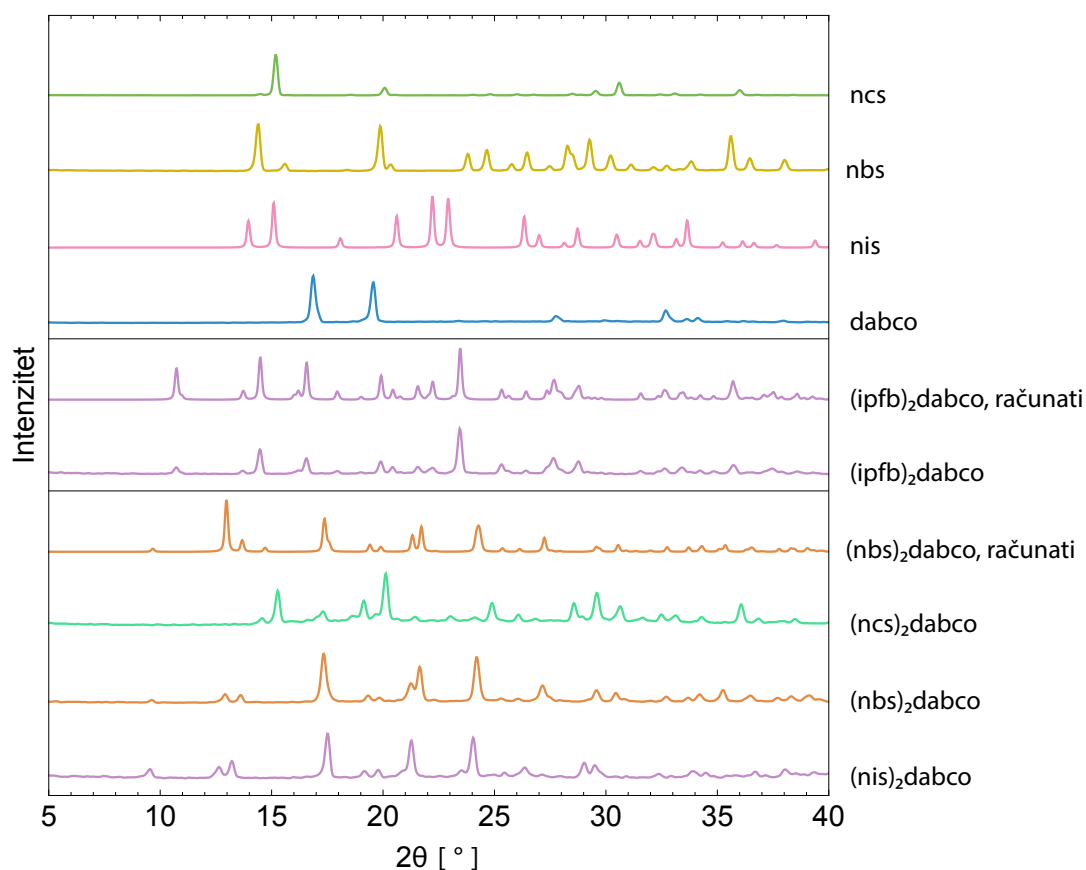
<sup>b</sup> potvrđeni kokristal (**nbs**)<sub>2</sub>**dabco**, raspad unutar 2 dana

<sup>c</sup> potvrđeni kokristal (**nis**)<sub>2</sub>**dabco**, raspad unutar 7 dana

<sup>d</sup> mogući kokristal (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco**, raspad unutar 10 min

<sup>e</sup> smjesa reaktanata

<sup>f</sup> tekućina nepoznatog sastava



Slika 9: Difraktogrami pripremljenih polikristalnih uzoraka  $(\text{nis})_2\text{dabco}$ ,  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$ ,  $(\text{ncs})_2\text{dabco}$  i  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  te uzoraka polaznih spojeva **dabco**, **nis** i **ncs** (pune linije). Difraktogrami izračunati iz poznatih kristalnih struktura navedeni su za usporedbu (iscrtkane linije).

**Kristalizacijski pokusi** Ishodi kristalizacijskih pokusa prikazani su u tablici Tab. 10. Otapanje **dabco**-a u perfluoriranim halogenim donorima rezultiralo je nastankom stabilnih homogenih smjesa koje na sobnoj temperaturi  $T \approx 298$  K nisu kristalizirale. Smjesa je zatim stavljena u hladnjak na temperaturi od  $T \approx 280$  K i nakon *ca.* 2 dana došlo je do kristalizacije  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$ -a, dok  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$ ,  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  niti  $(\text{hpfb})_2\text{dabco}$  nisu iskristalizirali čak niti nakon premještanja na temperaturu od  $T \approx 260$  K i stajanja *ca.* 1 mjesec.

Supramolekulski kompleksi sa *N*-halogeniarnim sukcinimidima su izrazito labilni i brzo se raspadaju stajanjem pri atmosferskim uvjetima. Stoga su kristalizacije provedene u pretrijskim zdjelicama uz velike količine lako hlapljivog acetona te su dobiveni kristalni produkti  $(\text{nis})_2\text{dabco}$ ,  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  i  $(\text{ncs})_2\text{dabco}$ . Nažalost kristali su bili premaleni za snimanje SCXRD pa njihove strukture nije bilo moguće odrediti. Pokušaji usporavanja kristalizacije snižavanjem temperature (u hladnjaku i hladnjači) dovelo je do nastanka većih kristala, ali i dalje premaleni za snimanje. Kako bi se ipak odredili struk-

turni parametri, provedena su PXRD snimanja polikristalnih uzoraka s velikom ekspozicijom u trajanju od jednog dana na kristalima  $(\mathbf{nis})_2\mathbf{dabco}$  i  $(\mathbf{nbs})_2\mathbf{dabco}$ . Nažalost  $(\mathbf{ncs})_2\mathbf{dabco}$  se raspada već nakon par minuta stajanja na atmosferskim uvjetima, a  $(\mathbf{nbs})_2\mathbf{dabco}$  se raspada nakon 1-2 dana te se raspao tokom snimanja pa su parametri isključivo utvrđeni za  $(\mathbf{nis})_2\mathbf{dabco}$ .

Kao alternativna metoda usporavanja kristalizacije isprobane su višeslojne kristalizacije u kojima je  $\mathbf{dabco}$  otopljen u benzenu, a  $\mathbf{nis}$ ,  $\mathbf{nbs}$  odnosno  $\mathbf{ncs}$  u acetonu, sa slojem oba otapala između otopina (Tab. 11). Na taj način dobiveni su dugoročno stabilni kristalni produkti u prva dva slučaja, no kasnije je na osnovi SCXRD mjerenja i riješene kristalne strukture utvrđeno da se radi o solvatu  $(\mathbf{nis})_2\mathbf{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$ . Iako struktura  $(\mathbf{nbs})_2\mathbf{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$  nije snimljena, izgledno je da je kristalni produkt također solvat s obzirom na dugotrajnu stabilnost pri atmosferskim uvjetima u kontrastu s produktima dobivenim brzim kristalizacijama iz acetona. Nastanak solvata dovodi u pitanje sintetski pokus pripreme čistog  $(\mathbf{nbs})_2\mathbf{dabco}$  prethodno objavljenog u literaturi<sup>31</sup> u kojem je kristalizacija provedena iz benzena. Štoviše pokušaj ponavljanja takvog sintetskog pokusa rezultiralo je raspadom otopljenog produkta prije nego što je došlo do kristalizacije.

Zbog tehničke nemogućnosti hlađenja na još niže temperature i činjenice da je kristalizacija pri nižoj temperaturi znatno sporija spojevi koje nisu dobiveni u kristalnom obliku okarakterizirani su isključivo teorijski.

Tablica 10: Ishodi pokusa jednoslojne kristalizacije.

akceptor	donor	otapalo	$\frac{V(\text{otapalo})}{\text{mL}}$	ishod
dabco	ncs	acetone	5/20/35	a
dabco	nbs	acetone	5/20/35	b
dabco	nis	acetone	5/20/35	c
dabco	nhs	acetone	5	d
dabco	clpfb	acetone/acetone nitril	0/2/5/10	e
dabco	brpfb	acetone/acetone nitril	0/2/5/10	e
dabco	ipfb	acetone/acetone nitril	0/2/5/10	f
dabco	hpfb	acetone/acetone nitril	0/5	e

<sup>a</sup> trenutačni raspad otopljenog produkta

<sup>b</sup> nepotvrđeni monokristal  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$ , premalen za SCXRD, raspad unutar 2 dana

<sup>c</sup> nepotvrđeni monokristal  $(\text{nis})_2\text{dabco}$ , premalen za SCXRD, raspad unutar 7 dana

<sup>d</sup> raspad otopljenog produkta unutar 10 min

<sup>e</sup> tekućina nepoznatog sastava

<sup>f</sup> nepotvrđeni monokristal  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$ , raspad nakon 4 dana

Tablica 11: Ishodi pokusa višeslojne kristalizacije.

akceptor	donor	1. otapalo	$V\frac{(1. \text{otapalo})}{\text{mL}}$	2. otapalo	$V\frac{(2. \text{otapalo})}{\text{mL}}$	ishod
dabco	ncs	benzen	5+15	acetone	5+15	a
dabco	nbs	benzen	5+15	acetone	5+15	b
dabco	nis	benzen	5+15	acetone	5+15	c

<sup>a</sup> trenutačni raspad otopljenog produkta

<sup>b</sup> nepotvrđeni monokristal solvata  $(\text{nbs})_2\text{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$

<sup>c</sup> monokristal solvata  $(\text{nis})_2\text{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$

### 6.3. Strukturna analiza

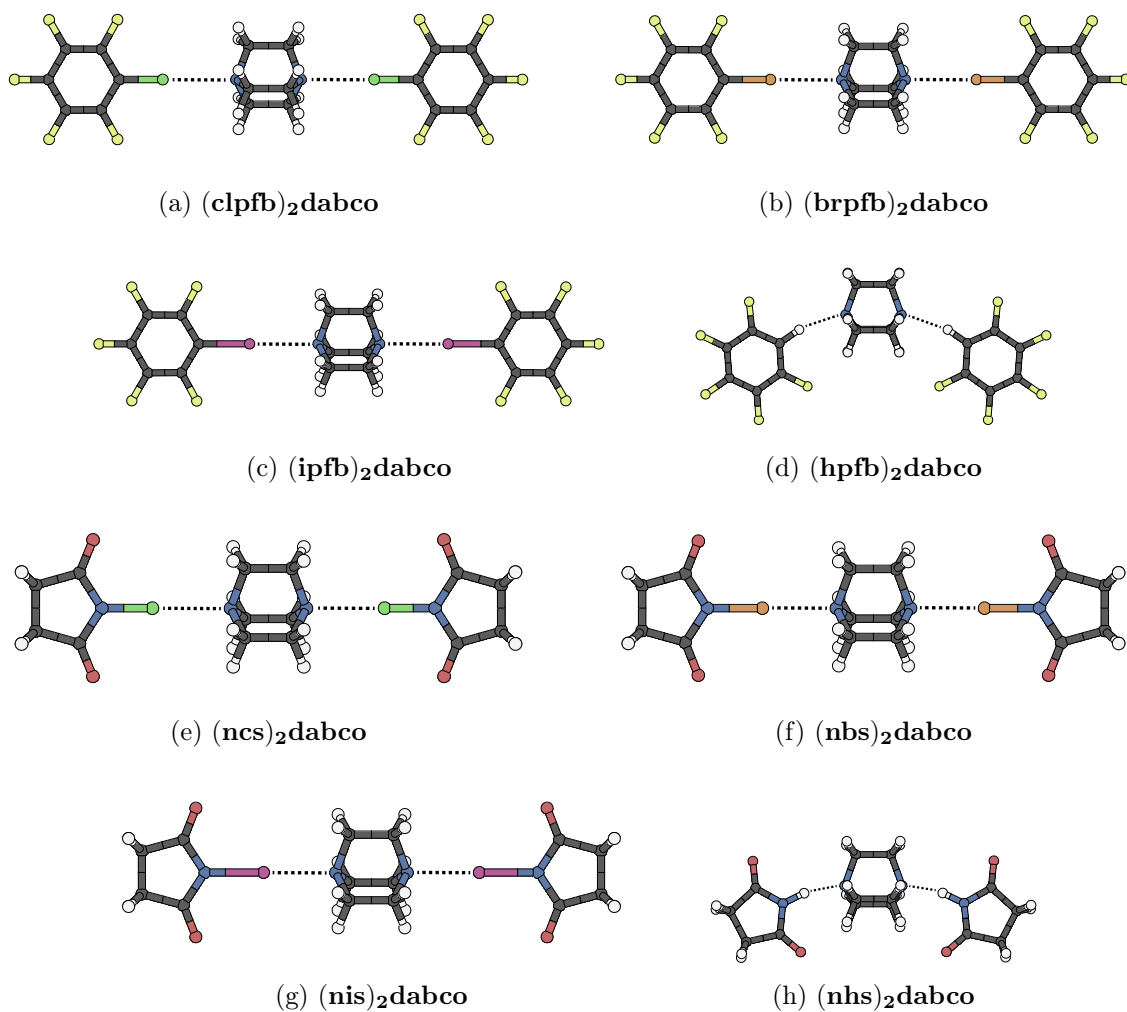
#### 6.3.1. Plinska faza

Geometrije spojeva u plinskoj fazi optimizirane su u dva koraka, prvo uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi (Sl. 10), a zatim su geometrije pomaknute u smjerovima imaginarnih frekvencija i ponovno optimizirane u odsutstvu simetrije (Sl. 10).

U oba skupa spojeva, duljine XB oba donora (A i B) nalazila su se na intervalu od  $d \sim 2,5 - 2,9$ , kutevi koje veze zatvaraju s donorima bili su gotovo linearni *c.a.* ( $180^\circ$ ), a kutevi s akceptorom iznosili su  $\vartheta \sim 109^\circ$  te nije uočena gotovo nikakava razlika među parametrima između struktura u  $C_s$  i  $C_1$  točkinim grupama. Iznimka je **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** kod kojeg dolazi do izmještanja **dabco**-a iz ravnine donora pri čemu dolazi do deformacija kutova  $\vartheta \rightarrow 170^\circ$ ,  $\eta \rightarrow 99^\circ$  i malog produljenja veza  $d \rightarrow 2,9^\circ$ . Također dolazi do pomaka referentnih torzijskih kuteva za  $\Delta\phi_A \approx 30^\circ$  odnosno  $\Delta\phi_B \approx 14^\circ$ . Na osnovi geometrijskih parametara može se zaključiti da **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** neće biti pogodan supramolekulski rotor jer će u fazi samoprepoznavanja i agregiranja tvoriti jedinice koje neće biti usmjerene prema pakiranju linearnih jedinica jedne iznad druge, tim više što ni prsteni perfluoriranih halobenzena nisu u istoj ravnini. Svi ostali spojevi sa XB imaju slične, ispružene geometrije te zadovoljavaju predloženu definiciju supramolekulskog rotora.

U kontrastu s XB trimerima, spojevi s HB imaju značajno drugačiju geometriju, naime dolazi do izmještanja donora u trokutastu strukturu na način da po jedan fluoridni atom na **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** odnosno jedan kisikov atom na **(nhs)<sub>2</sub>dabco** sa svake strane **dabco**-a ulazi između dva alkilna mosta i ostvaruje bliske F...H odnosno O...H kontakte sa po dva vodikova atoma. Posljedično veze su kraće  $d \sim 2,2$  odnosno  $d \sim 1,8$ , kutevi koje HB zatvaraju s donorem znatno manji  $\vartheta \sim 163^\circ$  odnosno  $\vartheta \sim 164^\circ$ , kao kutevi s akceptorom koji su nešto manji  $\eta \sim 103^\circ$  odnosno  $\eta \sim 105^\circ$ . Kao i kod **(clpfb)<sub>2</sub>dabco**, ovakve geometrije ne obećavaju kao gradivne jedinice supramolekulskih rotora, štoviše i izgledno je da će biti sklone gustom pakiranju u čvrstom stanju te da će rotacija **dabco**-a biti zakočena.

Izravna usporedba navednih torzijskih kuteva nema smisla, budući da su atomi koji ih čine proizvoljno odabrani (nisu jedinstveni) na način da njihova rotacija odgovara rotaciji cijelog prstena donora s obzirom na **dabco**. Stoga njihove vrijednosti predstavljaju ishodišne parametre kad su ravnine prstena donora paralelne što je bitno prvenstveno za PES pretragu.



Slika 10: Optimizirane strukture  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-d) i  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  (e-h) u plin-skoj fazi na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE i narin-utu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze.  $\{X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}\}$ .

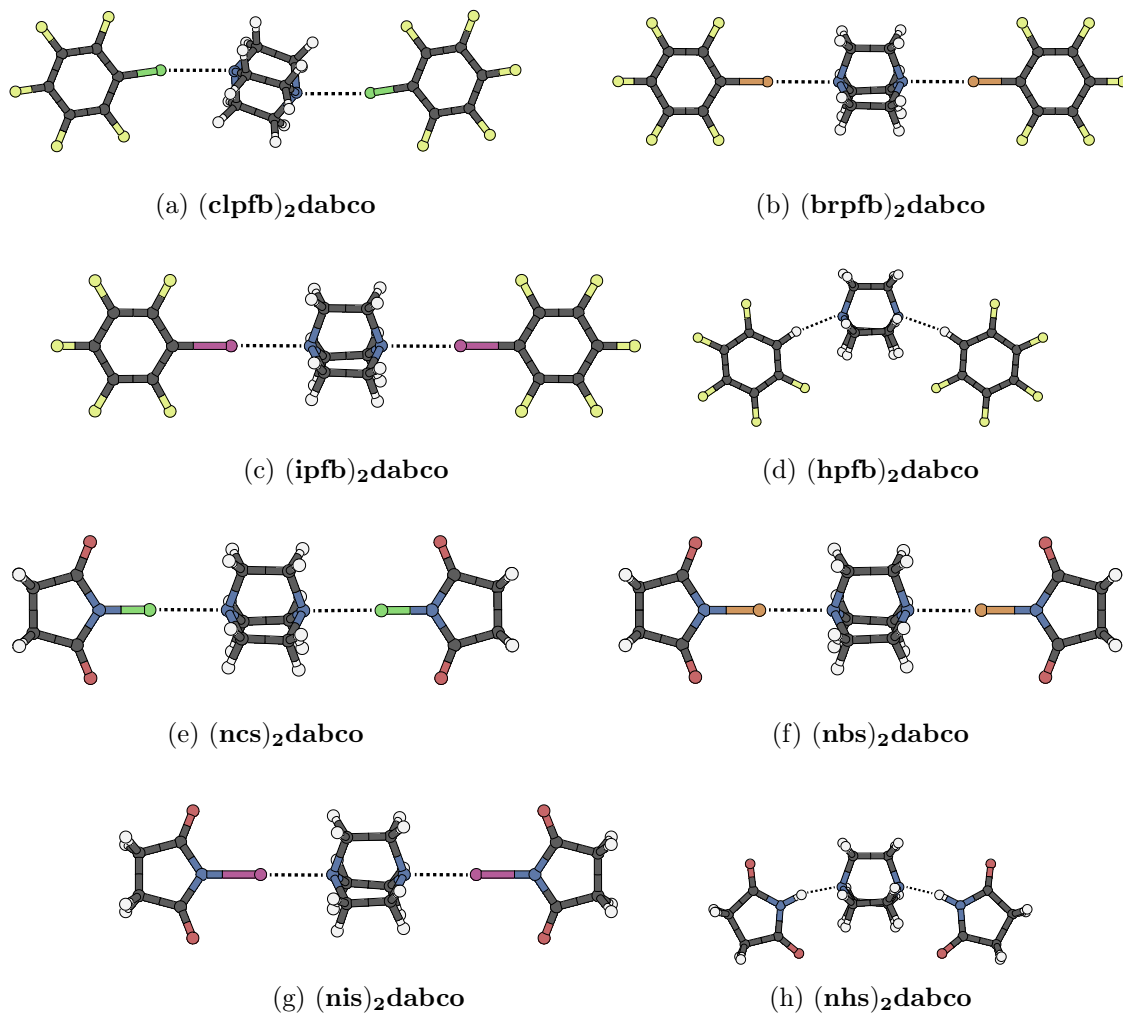
Tablica 12: Geometrijski parametri za optimizirane strukture proučavanih spojeva na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE i narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2,83	2,83	179,99	179,99	109,57	109,57	44,93	135,08	2,10	2,10
	Br	2,87	2,87	180,00	180,00	109,70	109,70	44,96	135,04	1,88	1,88
	Cl	2,89	2,89	180,00	179,98	109,77	109,77	44,95	135,09	1,71	1,71
	H	2,23	2,23	163,78	163,78	101,34	101,34	42,94	137,01	1,09	1,09
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2,55	2,55	179,98	179,97	109,50	109,50	135,18	44,78	2,08	2,08
	Br	2,52	2,52	179,98	179,97	109,43	109,43	135,17	44,78	1,87	1,87
	Cl	2,62	2,62	179,99	179,99	109,62	109,62	135,24	44,80	1,69	1,69
	H	1,82	1,82	164,69	164,69	104,14	104,14	137,95	42,03	1,04	1,04

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ),

Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru,





Slika 11: Optimizirane strukture  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-d) i  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  (e-h) u plinskoj fazi na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze.  $\{X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}\}$ .

Tablica 13: Geometrijski parametri za optimiziranih struktura proučavanih spojeva na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
$(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$	I	2,83	2,83	179,91	179,94	109,53	109,76	35,75	125,79	2,10	2,10	-5,34	-5,34	-5,34
	Br	2,87	2,87	179,89	179,91	109,48	110,01	43,34	133,46	1,88	1,88	-3,95	-3,96	-3,96
	Cl	2,91	2,91	170,69	170,73	99,77	99,01	11,40	143,38	1,71	1,71	5,45	5,45	5,38
	H	2,23	2,23	163,00	163,52	102,61	100,14	46,02	141,92	1,09	1,09	5,95	5,96	5,93
$(\text{nXs})_2\text{dabco}$	I	2,55	2,55	179,94	179,93	109,56	109,73	146,64	55,94	2,08	2,08	7,79	7,78	7,78
	Br	2,52	2,52	179,92	179,92	109,36	109,66	137,62	46,59	1,87	1,87	5,89	5,88	5,89
	Cl	2,62	2,62	179,64	179,62	110,18	109,12	133,68	42,87	1,69	1,69	-4,72	-4,72	-4,72
	H	1,83	1,83	164,27	164,27	104,66	103,36	135,69	39,20	1,04	1,04	8,14	8,10	8,14

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ).

Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru, a  $\delta$  kut između vektora koji prolaze kroz ugljikove atome etilnih mostova **dabco**-a.

### 6.3.2. Čvrsto stanje

**Kristalne strukture** Kristalografski podaci dobiveni SCXRD ili PXRD metodom i oni preuzeti iz literature prikazani su u tablici Tab. 14.

Pripremljeni polikristalni uzorak **(nis)<sub>2</sub>dabco** snimljen je PXRD metodom te su određeni parametri rešetke i prostorna grupa Rietveldovom metodom, no položaje atoma nije bilo moguće razlučiti zbog preklapanja signala (refleksa). Pripremljeni monokristalni uzorci **(nis)<sub>2</sub>dabco** i **(nbs)<sub>2</sub>dabco** bili su premaleni za snimanje SCXRD metodom. Može se uočiti velika sličnost u paramterima ćelija **(nis)<sub>2</sub>dabco** i prethodno objavljene strukture **(nbs)<sub>2</sub>dabco** s nepotpuno razlučenim atomima, uz to obje strukture kristaliziraju u istoj prostornoj grupi. Volumen ćelije **(nis)<sub>2</sub>dabco** je nešto veći od **(nbs)<sub>2</sub>dabco** što je u skladu s očekivanjem s obzirom da su halogenske veze s jodom nešto veće duljine. Dobro poklapanje njihovih PXRD difraktograma također ukazuje na izmorfnost struktura. Nažalost loša kvaliteta prethodno objavljene strukture **(nbs)<sub>2</sub>dabco**-a onemogućuje teorijsku karakterizaciju.

Pokušaj pripreve većih kristala višeslojnom kristalizacijom u benzenu i acetonu doveo je do nastanka benzenskog solvata u slučaju **(nis)<sub>2</sub>dabco** koji kristalizira u  $C_2/c$  prostornoj grupi. Solvat ima značajno veći volumen ćelije od čistih struktura **(nis)<sub>2</sub>dabco** i **(nbs)<sub>2</sub>dabco** te je u njemu zamrznuta rotacija **dabco**-a pa struktura nije interesantna za daljnja teorijska razmatranja. Analogno pripravljena struktura **(nbs)<sub>2</sub>dabco**-a nije snimljena do datuma objave ovog rada.

Monokristalni uzorak **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** dobiven reproduciranjem poznatog sintetskog postupka nije snimljen već su korišteni podaci iz prethodno objavljene strukture.<sup>7</sup>

Tablica 14: Reducirana tablica kristalografskih podataka.

	<sup>a</sup> (nis) <sub>2</sub> dabco × C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<sup>b</sup> (nis) <sub>2</sub> dabco	<sup>c</sup> (nbs) <sub>2</sub> dabco	<sup>d</sup> (ipfb) <sub>2</sub> dabco
molekulska formula	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> F <sub>10</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
$M_r$	562.14	544.0	450.0	700.10
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
prostorna grupa	$C_2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Pc$
$a / \text{Å}$	24.841(5)	9.519	9.502(2)	0.9438(6)
$b / \text{Å}$	9.185(5)	9.677	9.154(2)	20.923(2)
$c / \text{Å}$	10.678(5)	10.623	10.625(3)	13.0731(12)
$\alpha / ^\circ$	90.000(5)	90.00	90.00	90.00
$\beta / ^\circ$	93.239(5)	105.94	105.92(2)	99.508(6)
$\gamma / ^\circ$	90.000(5)	90.00	90.00	90.00
$V / \text{Å}^3$	2432.4(18)	941.9(6)	888.7(3)	2143.0(3)
$Z$	4	2	2	4
$T / \text{K}$	293.0	298.15	–	103.0
CSD oznaka	–	–	CEGVUF	FUYFAI03

<sup>a</sup> Struktura je određena u okviru ovog rada i još nije objavljena.

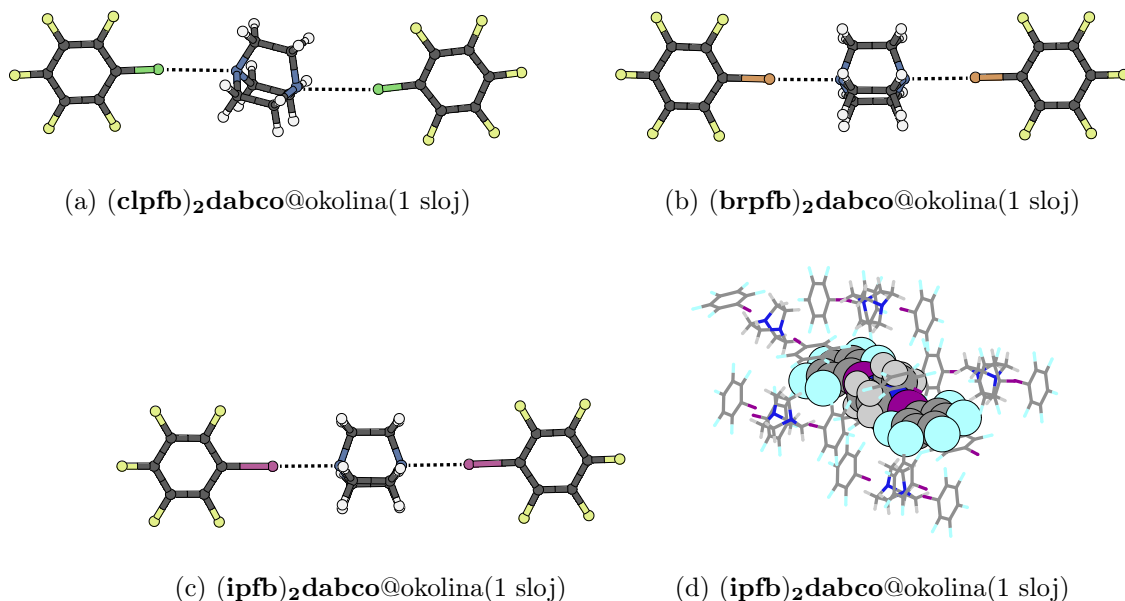
<sup>b</sup> Dimenzije rešetke i prostorna grupa strukture određene su iz PXRD difraktograma, no položaji samih atoma nije bilo moguće odrediti.

<sup>c</sup> Struktura je prethodno obavljena, no položaji svih atoma nisu razlučeni. Podatci su preuzeti iz<sup>31</sup>.

<sup>d</sup> Struktura je prethodno obavljena, a podatci su preuzeti iz<sup>7</sup>. Također su objavljene strukture konformacijskih polimorfa sa CSD oznakama FUYFAI, FUYFAI04, FUYFAI05, FUYFAI06 i polimorfa pakiranja FUYFAI01 i FUYFAI02 (koji su međusobno konformacijski polimorfi).

**Teorijska razmatranja** Amfidinamički kokristali sastavljeni od supramolekulskih rotora proučavani su u aproksimaciji izostanka korelacije gibanja između diskretnih jedinica **dabco**-a te je pretpostavljeno da su pojedinačni trimeru u interakciji s okolnim trimerima kao sa statičnim, anizotropnim oblakom gustoće naboja.

Strukture izdvojenih trimera (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco**, (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco** i (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** optimiziranih u jednom sloju zamrznute okoline prikazani su na slici Sl. 12, a odabrani geometrijski parametri u tablici Tab. 15.



Slika 12: Optimizirane strukture trimera  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-c) na M062X/def2-TZVP razini teorije u jednom sloju zamrznute okoline na PM7 razini teorije. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze. Okolina je u svim sustavima jednaka uz izuzetak halogenih atoma ( $X = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$ ) te je radi bolje čitljivosti prikazana izdvojeno (d).

Tablica 15: Geometrijski parametri struktura trimera  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-c) na M062X/def2-TZVP razini teorije u jednom sloju zamrznute okoline na PM7 razini teorije.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
$(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$	I	2,78	2,80	179,22	178,17	110,39	108,08	44,47	128,29	2,10	2,10	-1,57	-1,78	-1,20
	Br	2,88	2,89	178,12	179,05	113,43	105,84	48,04	128,06	1,88	1,88	-1,18	-1,24	-0,80
	Cl	3,24	3,39	165,97	165,85	100,32	118,85	8,69	98,29	1,71	1,71	0,19	0,08	0,38

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ). Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C-X odnosno N-X kovalentne veze na pojedinom donoru, a  $\delta$  kut između vektora koji prolaze kroz ugljikove atome etilnih mostova **dabco**-a.

Budući da je okolina trimera u svim proučavanim sustavima preuzeta iz eksperimentalne kristalne strukture  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  ( $T = 103 \text{ K}$ ) i zbog trajanja računa nije relaksirana, kvaliteta rezultata postaje diskutabilna za  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  i  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$ . Duljine halogenskih veza  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  i  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  su u očekivanom rasponu ( $d \sim 2,7-2,8$ ) kao i kutevi veza koje zatvaraju s donorima XB ( $\vartheta \sim 178-179^\circ$ ) odnosno akceptorima ( $\eta \sim 105-113^\circ$ ). No, već se kod  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  može uočiti razlika od  $8^\circ$  između  $\eta_A$  i  $\eta_B$ . Razlika postaje daleko veća ( $18^\circ$ ) kod  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  kod kojeg je **dabco** praktički izmešten iz ravnina benzenskih prstena donora, a kutevi XB s donorima su  $\vartheta \sim 165^\circ$  što ukazuje na prisilno gusto pakiranje, a ne halogenske veze i stabilni

supramolekulski rotor. Dodatni pokazatelj da  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  ne čini stabilne trimere u pretpostavljenoj okolini ukazuju kutevi deformacije čije odstupanje od paralelnosti je zanemarivo ( $\delta \sim 0,2^\circ$ ), tj. dolazi do simetrizacije **dabco**-a u  $D_{3h}$  točkinu grupu za raličku od  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  i  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  kod kojih je odstupanje veće ( $\delta \sim 2,1 - 0,8^\circ$ ). Očito je pretpostavka izmorfности njihovih kristalnih struktura vrlo proizvoljna pa je u ostatak rada kao supramolekulski rotor proučavan je isključivo  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$ .

Za usporedbu navedeni su i geometrijski parametri iz kristalne strukture  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  te se može uočiti da prilikom relaksacije trimera u ONIOM optimizaciji dolazi do produljenja XB za 0,1, linearizacije kuta s donatorom za  $1,8^\circ$ , smanjenja kuta s akceptorom za *c.a.*  $2^\circ$  uz pojavu male asimetrije ( $\eta_A \neq \eta_B$ ) te smanjenja kuteva deformacije **dabco** za *c.a.*  $3^\circ$  (Tab. 16). Razlike su zanemarivo male i izgledno je da su uzrokovane činjenicom da se optimizacija provodi pri  $T = 0\text{ K}$ .

Tablica 16: Geometrijski parametri kristalne strukture  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  ( $T = 103\text{ K}$ ) preuzete iz literature,<sup>7</sup> prije optimizacije trimera.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
$(\text{ipfb})_2\text{dabco}$	I	2,68	2,68	177,96	178,68	109,93	110,00	44,93	128,07	2,12	2,12	-3.786	-4.083	-3.844

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ), Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru,

Ako se s ONIOM geometrijama usporede podatci u plinskoj fazi može se također uočiti sličan trend; u plinskoj fazi veze su nešto kraće, kutevi s donatorom ispruženi, kutevi s akceptorom nešto manji, ali i simetriziraniji i kutevi deformacije **dabco**-a veći, vrlo vjerojatno jer u čvrstom stanju okolina sterički ometa izraženiju deformaciju.

## 6.4. Energije rotacijskih osovina

Interakcijske energije trimera dobivene supermolekulskim pristupom slijede trend jakosti XB u  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  skupu spojeva ( $\text{Cl} < \text{H} < \text{Br} < \text{I}$ ) i obuhvaćaju interval od  $-7,54\text{ kcal mol}^{-1}$  do  $-17,7\text{ kcal mol}^{-1}$  dok je u skupu  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  tred ( $\text{Cl} < \text{Br} \approx \text{H} < \text{I}$ ) i energiju su dvostruko veće obuhvaćaju interval od  $-13,73\text{ kcal mol}^{-1}$  do  $-32,4\text{ kcal mol}^{-1}$  (Tab. 17). N-halogenosukcinimidi su puno jači donori zbog prisutnosti dvaju kisikovih atoma u okolini halogenog atoma koji dodatno povećavaju  $\sigma$ -šupljinu što ih čini potencijalno boljim supramolekulskih rotorima.

Ako se usporede izračunate energije uz narintu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi i one na potpuno optimiziranim strukturama u odsutstvu simetrije može se uočiti da ne pso-

toji značajana razlika među njima što ukazuje da suptilne promjene u geometrijskim parametrima (zapravo u raspodjeli elektronske gustoće) ne utječe znatno na energiju.

#### 6.4.1. Supermolekulski pristup

Tablica 17: Energije rotacijskih osovina i prosječne energije halogenskih veza svih proučavanih spojeva izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE i narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi.

spoj	X	$E_{os}$	$\overline{E}_{XB}$	BSSE	$E_{os}^{CP}$	$\overline{E}_{XB}^{CP}$	$N_{imag}^a$	$\nu_{0,imag}^b$
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	I	-17,71	-8,85	0,84	-16,86	-8,43	2	-35,91
	Br	-11,09	-5,55	0,81	-10,28	-5,14	2	-25,38
	Cl	-7,31	-3,65	0,71	-6,60	-3,30	4	-23,69
	H	-9,90	-4,95	0,85	-9,04	-4,52	2	-16,62
(nXs) <sub>2</sub> dabco	I	-32,34	-16,17	0,99	-31,34	-15,67	2	-51,75
	Br	-22,14	-11,07	1,03	-21,11	-10,56	1	-39,36
	Cl	-13,73	-6,86	0,80	-12,93	-6,46	2	-30,84
	H	-22,93	-11,47	1,02	-21,92	-10,96	1	-31,59

$E_{os}$  je energija rotacijske osovine,  $\overline{E}_{XB} = E_{os}/2$  je prosječna energija halogenske odnosno vodikove veze, BSSE predstavlja korekciju energije zbog pogreške superpozicije osnovnog skupa,  $N_{imag}$  je broj imaginarnih frekvencija, a  $\nu_{0,imag}$  je imaginarna frekvencija najvećeg apsolutnog iznosa. Sve energijske veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>, a frekvencije u cm<sup>-1</sup>. Energije korigirane za BSSE označene su s CP.

<sup>a</sup> Energije su izračunate na strukturama optimiziranim uz narinutu simetriju  $C_s$  točkine grupe i stoga nisu u pravom minimumu, no razlike u energijama veza nisu značajne (< 0,5 kcal mol<sup>-1</sup>).

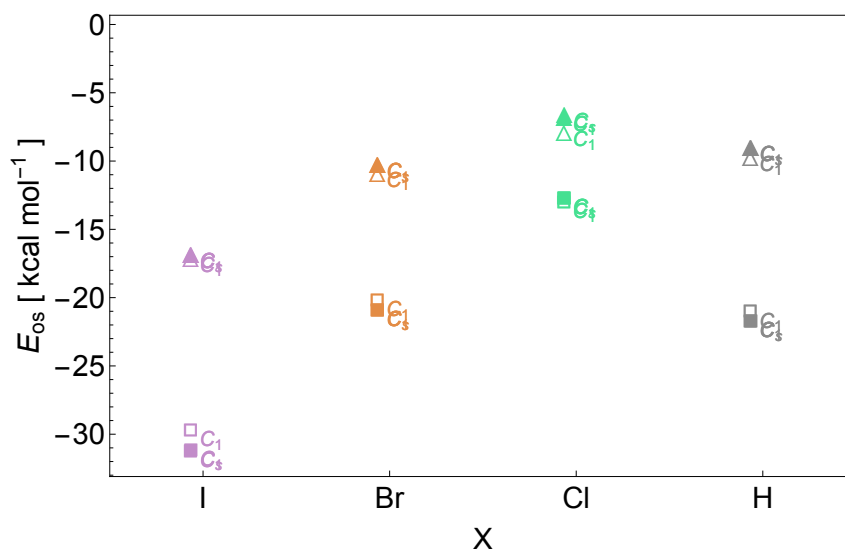
<sup>b</sup> Najveća imaginarna frekvencija u svim spojevima odgovara razbijanju simetrije **dabco**-a, a eventualne preostale frekvencije su malog iznosa ( $\sim 5$  cm<sup>-1</sup>) i odgovaraju malom odstupanju halogenske veze od linearosti. Iznimka je (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** u kojem je odstupanje značajno i dolazi do izvijanja donora XB iz ravnine prstena.

Tablica 18: Energije rotacijskih osovina i prosječne energije halogenskih veza svih proučavanih spojeva izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.<sup>a</sup>

spoj	X	$E_{os}$	$\bar{E}_{XB}$	BSSE	$E_{os}^{CP}$	$\bar{E}_{XB}^{CP}$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-17,70	-8,85	0,82	-16,88	-8,44
	Br	-11,09	-5,55	0,81	-10,28	-5,14
	Cl	-7,54	-3,77	0,71	-6,82	-3,41
	H	-9,91	-4,95	0,85	-9,05	-4,53
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-32,37	-16,18	0,00	-31,41	-15,70
	Br	-22,16	-11,08	1,03	-21,13	-10,57
	Cl	-13,73	-6,86	0,80	-12,93	-6,47
	H	-22,89	-11,45	1,00	-21,89	-10,94

$E_{os}$  je energija rotacijske osovine,  $\bar{E}_{XB} = E_{os}/2$  je prosječna energija halogenske odnosno vodikove veze, BSSE predstavlja korekciju energije zbog pogreške superpozicije osnovnog skupa. Sve veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>. Energije korigirane za BSSE označene su s CP.

<sup>a</sup> Sve strukture nalaze se u pravim minimumima što je potvrđeno izostankom imaginarnih frekvencija u frekvencijskim proračunima.



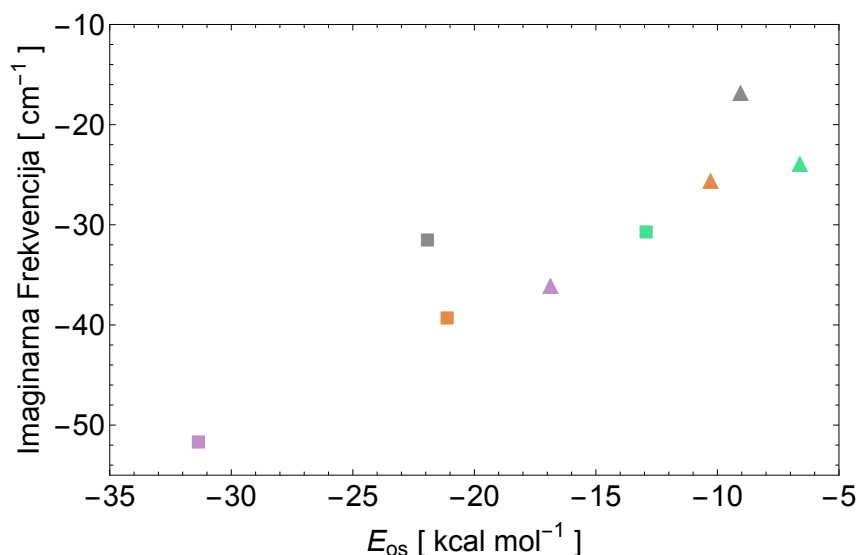
Slika 13: Energije rotacijske osovine izračunate u optimiziranim strukturama na M062X/def2-TZVP razini teorije sa narinutom simetrijom u  $C_s$  i bez simetrije u  $C_1$  točkinoj grupi. Vrijednosti izračunate sa BSSE counterpoise korekcijom označene su punim ( $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ), a one bez sa praznim ( $\triangle$ ,  $\square$ ). Oznake spojeva su (ipfb)<sub>2</sub>dabco ( $\blacktriangle$ ), (brpfb)<sub>2</sub>dabco ( $\blacktriangle$ ), (clpfb)<sub>2</sub>dabco ( $\blacktriangle$ ), (hpfb)<sub>2</sub>dabco ( $\blacktriangle$ ), (nis)<sub>2</sub>dabco ( $\blacksquare$ ), (nbs)<sub>2</sub>dabco ( $\blacksquare$ ), (ncs)<sub>2</sub>dabco ( $\blacksquare$ ) i (nhs)<sub>2</sub>dabco ( $\blacksquare$ ).

**Deformacija dabco-a** Kao izolirani monomer, **dabco** u plinskoj fazi nalazi se u globalnom minimumu sa simetrijom u  $D_{3h}$  točkinoj grupi.<sup>30</sup> No prilikom dodatka drugih atoma ili spojeva u njegovu okolinu, dolazi do razbijanja simetrije te dvije izvijenije konformacije postaju stabilne, dok je prethodni minimum ( $D_{3h}$ ) prijelazno stanje između njih.<sup>63</sup>

Energijske razlike između izvijenih konformacija su zanemarivo malene, reda veličine *c. a.*  $40\text{ cm}^{-1} \sim 10^{-5}\text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>63</sup> stoga unutar ovoga rada nisu detaljno istražene, već su samo proučavani kutevi između vektora alkilnih lanaca ( $\{\delta_i\}$ ) koji su se kretali na intervalu od  $4 - 8^\circ$ .

Uočeno je da razbijanje simetrije u  $C_s$  točkinoj grupi proizlazi iz jedne imaginarne frekvencije koja opisuje deformaciju **dabco**-a iz  $D_{3h}$  točkine grupe u asimetričnu strukturu ( $C_1$ ). Štoviše postoji vidljiva korelacija ( $r = 0,92$ ) između apsolutnog iznosa imaginarnih frekvencija i energija interakcije trimera (Sl. 14). Očito jačanje neveznih interakcija utječe na preraspodjelu elektronske gustoće u **dabco**-u što dovodi do konformacijskih promjena. Korelacija je daleko veća ako se zanemare spojevi s vodikovom vezom ( $r = 0,99$ ) što ukazuje da efekt nije uzrokovan isključivo jačanjem veze, nego možda i volumenom prostora koji atom u okolini **dabco**-a zauzima.





Slika 14: Ovisnost imaginarne frekvencija ( $\nu_{0,\text{imag}}$ ) koja odgovara razbijanju simetrije **dabco**-a ( $D_{3h} \rightarrow C_1$ ) prilikom formiranja supramolekulskog rotora u ovisnosti o energiji rotacijske osovine ( $E_{os}^{\text{CP}}$ ). Koefficient korelacije iznosi  $r = 0,92$ . Oznake spojeva su (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco** (▲), (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (▲), (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (▲), (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (▲), (**nis**)<sub>2</sub>**dabco** (■), (**nbs**)<sub>2</sub>**dabco** (■), (**ncs**)<sub>2</sub>**dabco** (■) i (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** (■). Energije su izračunate na M062-X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

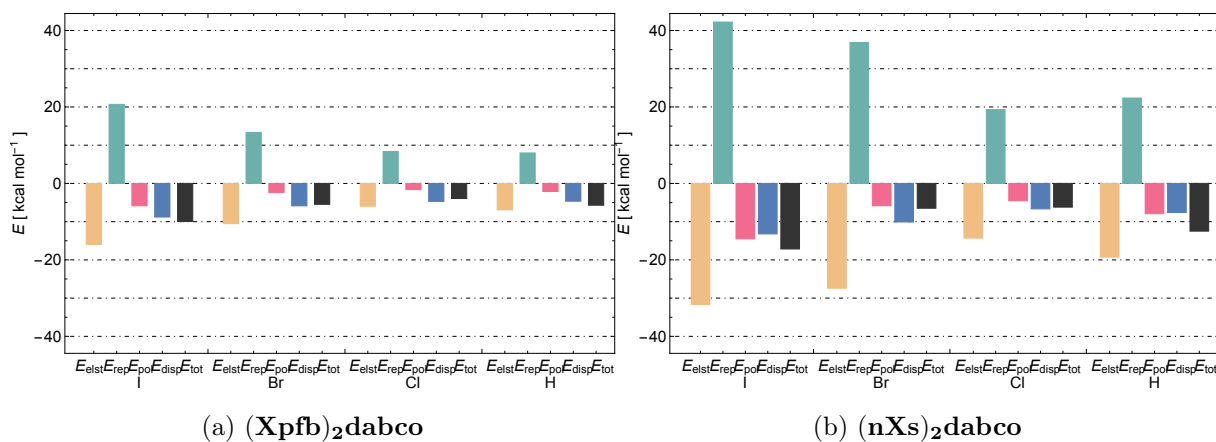
#### 6.4.2. SAPT analiza

Bolji uvid u prirodu energija interakcija dobiven je SAPT metodom. Rezultati dekompozicija energija interakcija na elektrostatski, izmjenjensko-repulzivni, polarizacijski i disperzni doprinos te energiju prijenosa naboja prikazani su u tablicama Tab. 33 za SAPT0/def2-TZVP i Tab. 19 za sSAPT0/def2-TZVP razinu teorije. S obzirom da je sSAPT0 metoda točnija, diskusija i zaključci su bazirani isključivo na njoj.

SAPT interakcije energije u prihvatljivom su slaganju sa supermolekulskim pristupom, no trendovi u jačini interakcija su nešto drugačiji s obzirom na vodikove veze te je uočeno da (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** tvori jaču interakciju od (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco**, kao što (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** tvori jaču interakciju od (**nbs**)<sub>2</sub>**dabco**. Također je očito da su **nis**, **nbs**, **ncs** i **nhs** jači donori (Lewisove kiseline) od **ipfb**, **brpfb**, **clpfb** i **hpfb**.

Dominantan doprinos privlačnih elektrostatskih i izmjenjensko-repulzivnih (steričkih) interakcija može se uočiti u svim spojevima, pri čemu repulzivni doprinos ima najveći apsolutni iznos, nakon čega slijedi elektrostatski pa disperzni i polarizacijski doprinos koji je vrlo malenog iznosa (Sl. 15). Pojedinačni doprinosi su veći što je ukupna energija interakcija jača i slijede očekivani trend za nekovalentne interakcije<sup>19</sup>. Zanimljivo je primijetiti da s porastom polarizabilnosti atoma raste i polarizacijski doprinos koji doseže svoj vrhunac kod (**nis**)<sub>2</sub>**dabco** i dominira iznad disperznog doprinosa, također kod (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** do-

prinos je značajan i gotovo identičan kao disperzni što ukazuje na paricjalno kovalentni karakter tih veza.



Slika 15: Dekompozicija interakcijskih energija XB odnosno HB na sSAPT0/def2-TZVP razini teorije. Prikazani graf odnosi se na interakciju tipa D–AD.

Tablica 19: sSAPT0 dekompozicija energijskih doprinosa interakcijskim energijama proučavanih spojeva.  $X = \{I, Br, Cl, H\}$ 

spoj	X	interakcija <sup>a</sup>	$E_{elst}$	$E_{rep}$	$E_{pol}$	$E_{disp}$	$E_{CT}$	$E_{tot}$
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	I	D-AD	-15.99	20.68	-5.86	-8.79	<sup>b</sup>	-9.95
		DA-D	-16.01	20.71	-5.86	-8.79	<sup>b</sup>	-9.96
		D-A-D	-32.92	41.55	-11.85	-17.56	<sup>b</sup>	-20.78
	Br	D-AD	-10.53	13.33	-2.40	-5.87	-0.65	-5.47
		DA-D	-10.53	13.33	-2.40	-5.87	-0.65	-5.47
		D-A-D	-21.17	26.80	-5.12	-11.72	-1.36	-11.21
	Cl	D-AD	-5.96	8.33	-1.62	-4.70	-0.21	-3.95
		DA-D	-5.97	8.36	-1.63	-4.71	-0.21	-3.96
		D-A-D	-12.00	16.71	-3.29	-9.39	-0.43	-7.97
	H	D-AD	-6.92	7.97	-2.10	-4.65	-0.22	-5.71
		DA-D	-6.92	7.95	-2.10	-4.64	-0.22	-5.71
		D-A-D	-14.41	16.01	-4.20	-9.25	-0.48	-11.84
(nXs) <sub>2</sub> dabco	I	D-AD	-31.66	42.21	-14.49	-13.21	<sup>b</sup>	-17.15
		DA-D	-31.66	42.20	-14.48	-13.21	<sup>b</sup>	-17.14
		D-A-D	-65.42	84.75	-29.40	-26.39	<sup>b</sup>	-36.46
	Br	D-AD	-27.41	36.85	-5.85	-10.08	-3.34	-6.50
		DA-D	-27.40	36.83	-5.85	-10.08	-3.34	-6.50
		D-A-D	-55.58	74.11	-12.34	-20.12	-7.12	-13.94
	Cl	D-AD	-14.30	19.30	-4.54	-6.66	-0.86	-6.20
		DA-D	-14.30	19.31	-4.54	-6.66	-0.86	-6.20
		D-A-D	-28.82	38.66	-9.26	-13.29	-1.77	-12.71
	H	D-AD	-19.30	22.34	-7.92	-7.60	-1.26	-12.48
		DA-D	-19.30	22.34	-7.91	-7.60	-1.26	-12.48
		D-A-D	-39.47	44.77	-16.04	-15.18	-2.57	-25.92

$E_{elst}$  je elektrostatski,  $E_{rep}$  izmjenjensko-repulzivni,  $E_{pol}$  polarizacijski (indukcijski), a  $E_{disp}$  disperzni doprinos energiji interakcije  $E_{int}$ .  $E_{CT}$  je energija prijenosa naboja. Sve veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>,

<sup>a</sup> D-A-D odnosi se na interakciji koja odgovara rotacijskoj osovini, dok su D-AD i DA-D interakcijske energije halogenske ili vodikove veze na pojedinoj grupi, D označava donor veze, a A akceptor, tj, **dabco**, dok je s crticom naznačena veza za koju su raščlanjeni energijski doprinosi.

<sup>b</sup> Zbog korištenja efektinog potencijala jezgre (engl. *effective core potential*, ECP) izračun energije prijenosa naboja nije moguć za spojeve s jodom.

Na slici Sl. 15 prikazani su energijski doprinosi su samo za interakciju jednog od donora s **dabcom** budući da su vrijednosti gotovo identične za oba donora, a njihov zbroj do na 1 kcal mol<sup>-1</sup> odgovara energiji rotacijske osovine (interakcija tipa D–A–D).

## 6.5. Plohe potencijalne energije

Provedene rigidne pretrage sastoje se od *single point* izračuna energija duž odabranih koordinata. Sve ostale internet koordinate su pritom zamrznute pa se isključivo početne strukture (koje su optimizirane) nalaze na stvarnoj (relaksiranoj) PES. Red veličine odstupanja rigidnih PES od realaksiranih (kod kojih su sve geometrije optimizirane u svakoj točki pretraživanih koordinata) ovisi od molekule do molekule, no rigidne PES će uvijek biti više energije od relaksirane, a odstupanje raste strmije što se više geometrije udaljavaju od početnih. Ipak, rigidne PES zadržavaju oblik (trend) relaksiranih pa će položaji minimuma i sedlastih točaka biti očuvani. Budući da je cilj ovog rada isključivo istražiti fleksibilnost rotacijske osovine odnosno interakcije koje ih čine, a rotacija **dabco** tretirana je u aproksimaciji krutog rotora nije bilo potrebe za relaksiranjem ploha što bi značajno produžilo trajanja proračuna. Osim toga ne očekuje se značajno sprezanje između ključnih geometrijskih parametara pa su provedene isključivo 2D pretrage.

$d_A, d_B$  Na osnovi pretrage po udaljenostima donora A i B od **dabco**-a može se uočiti da svi spojevi pokazuju uobičajene disocijacijske profile XB/HB (Sl. 16). Profili su simetrični iz čega slijedi da disocijacija jednog donora nije spregnuta s disocijacijom drugog. Radi lakše interpretacije prikazane su 1D krivulje simultane disocijacije donora (Sl. 20 a) ) te je očito da dubine minimuma odgovaraju energijama interakcije trimera. Također se može uočiti da spojevi s HB imaju uobičajeni oblik disocijacijskog potencijala s jednim minimumom stoga se ne očekuje prijenos protona u proučavanim spojevima.

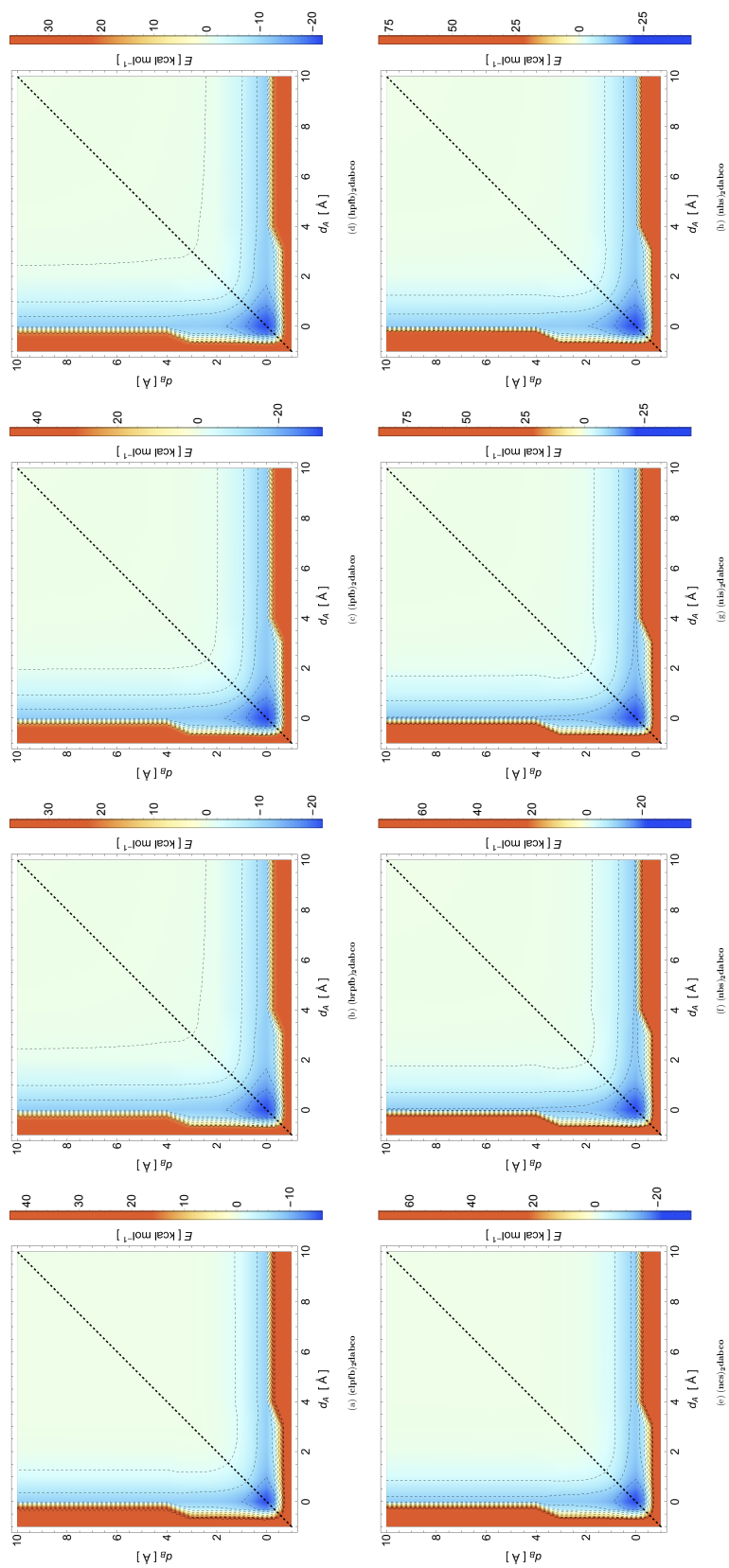
$\vartheta_A, \vartheta_B$  Pretrage po kutovima XB/HB s obzirom na donore očekivano pokazuju nagli porast u potencijalnoj energiji prilikom odmicanja od linearnosti (Sl. 17). Strmina porasta energija slijedi trend jakosti halogenskih veza,  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ , pri čemu najjače vezani trimeri s jodom pokazuju najstrmiji porast, a potencijali su gotovo harmonički. U usporedbi, trimeri s HB imaju gotovo ravne potencijale na širokom rasponu kutova,  $-30^\circ - 30^\circ$  kod **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** i nešto uži raspon kod **(nhs)<sub>2</sub>dabco**,  $-15^\circ - 15^\circ$  koji posjeduju jaču HB. Aisimetrija u plohama može se objasniti činjenicom da pozitivni kutovi (+) odgovaraju lateralnom približavanju donora jednom alkilnom lancu na **dabco**-u, dok negativni kutovi (-) odgovaraju umetanju donora između dva alkilna lanca što rezultira značajno manjim steričkim repulzijama.

$\vartheta_A, \vartheta_B$  Potencijali na plohama pretrage po kutovima XB/HB s obzirom na akceptor (**dabco**) rastu sporije od onih s obzirom na donor (Sl. 18). Trendovi su također drugačiji pa

se kod  $(\mathbf{Xpfb})_2\mathbf{dabco}$  može uočiti rast potencijala  $\text{Cl} < \text{H} \approx \text{Br} < \text{I}$  do neke granične vrijednosti nakon čega dolazi do disocije donora što je povezano s njihovom relativno velikom duljinom veza ( $d \sim 2,9$ ) u usporedbi s  $(\mathbf{nXs})_2\mathbf{dabco}$  kod kojih je udaljenost znatno manja  $d \sim 2,55$ . Činjenica da potencijal  $(\mathbf{clpfb})_2\mathbf{dabco}$  najasporije raste povezan je s njegovom iznimnom slabom vezom. Asimetrija u plohama može se objasniti različitim brojem bliskih  $\text{F}\cdots\text{H}$  odnosno  $\text{O}\cdots\text{H}$  kontakata prilikom okomitom približavanja donora prema jednom (-), odnosno dva alkilna (+) lanca na  $\mathbf{dabco}$ -u. Štoviše u slučaju  $(\mathbf{nhs})_2\mathbf{dabco}$  približanjem prema dva alkilna lanca (-) ne dolazi do ostvarivanja  $\text{O}\cdots\text{H}$  kontakata i potencijal je znatno strmiji.

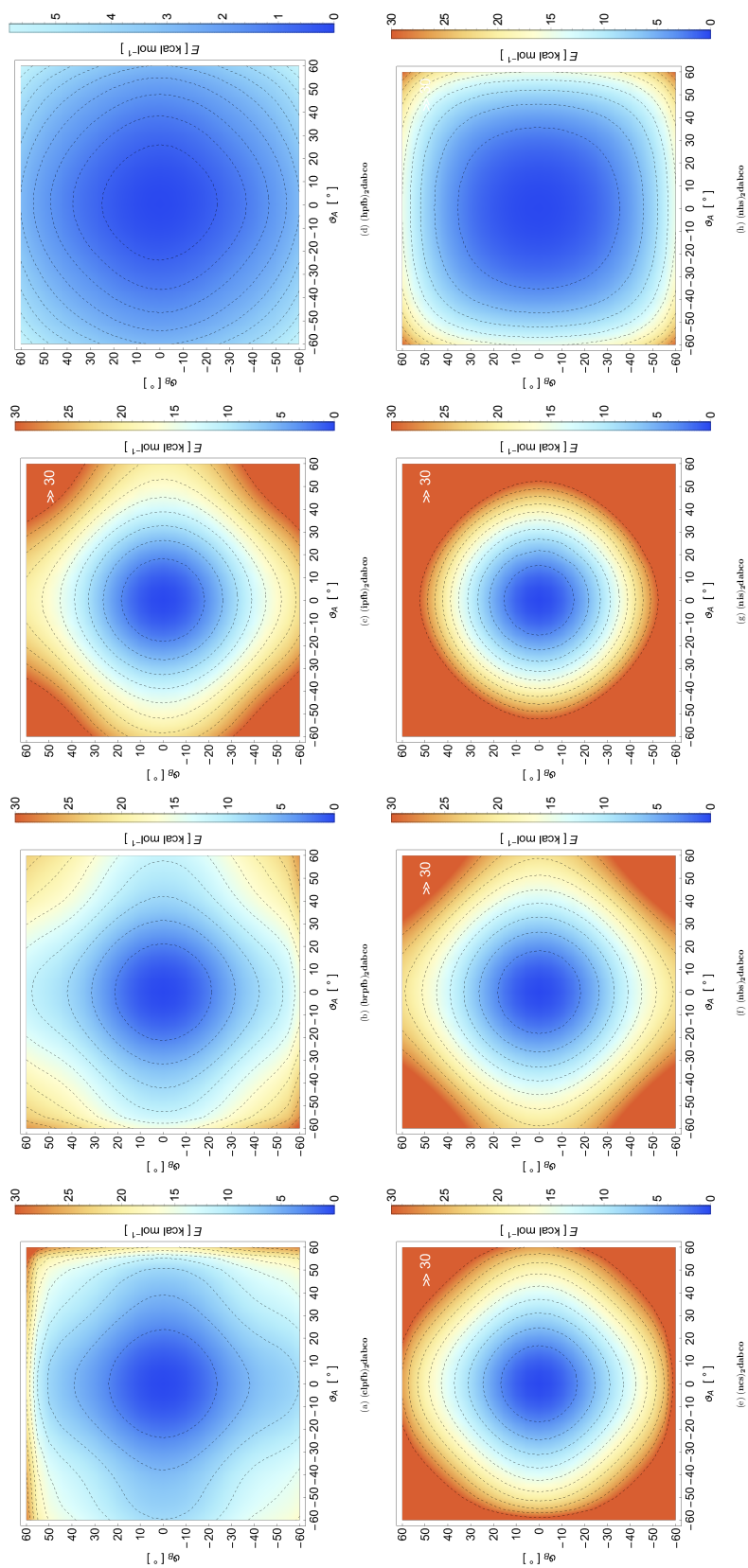
Zajedno se iz obje pretrage po kutovima može uočiti znatno veća usmjerenost XB s obzirom na HB što u konačnici dovodi do optimizacija njihovih geometrija u linearne odnosno trokutaste trimere i čini XB daleko pogodnijom za formiranje linearnih supramolekulskih rotora.

$\phi_A, \phi_B$  Pretrage po torzijskim kutovima, koji odgovaraju rotacijama donora s obzirom na  $\mathbf{dabco}$ , rezultirale su gotovo izrazito niskim ( $< 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) energijskim barijerama (Sl. 19). Iako se u svim slučajevima može uočiti niz miniuma i maksimuma koji pokazuju određenu simetriju u periodičkom potencijalu, njihov fizikalni smisao ne postoji s obzirom da su energije daleko manje od točnosti DFT-a. Efektivno je  $\mathbf{dabco}$  u plinskoj fazi slobodni rotor.



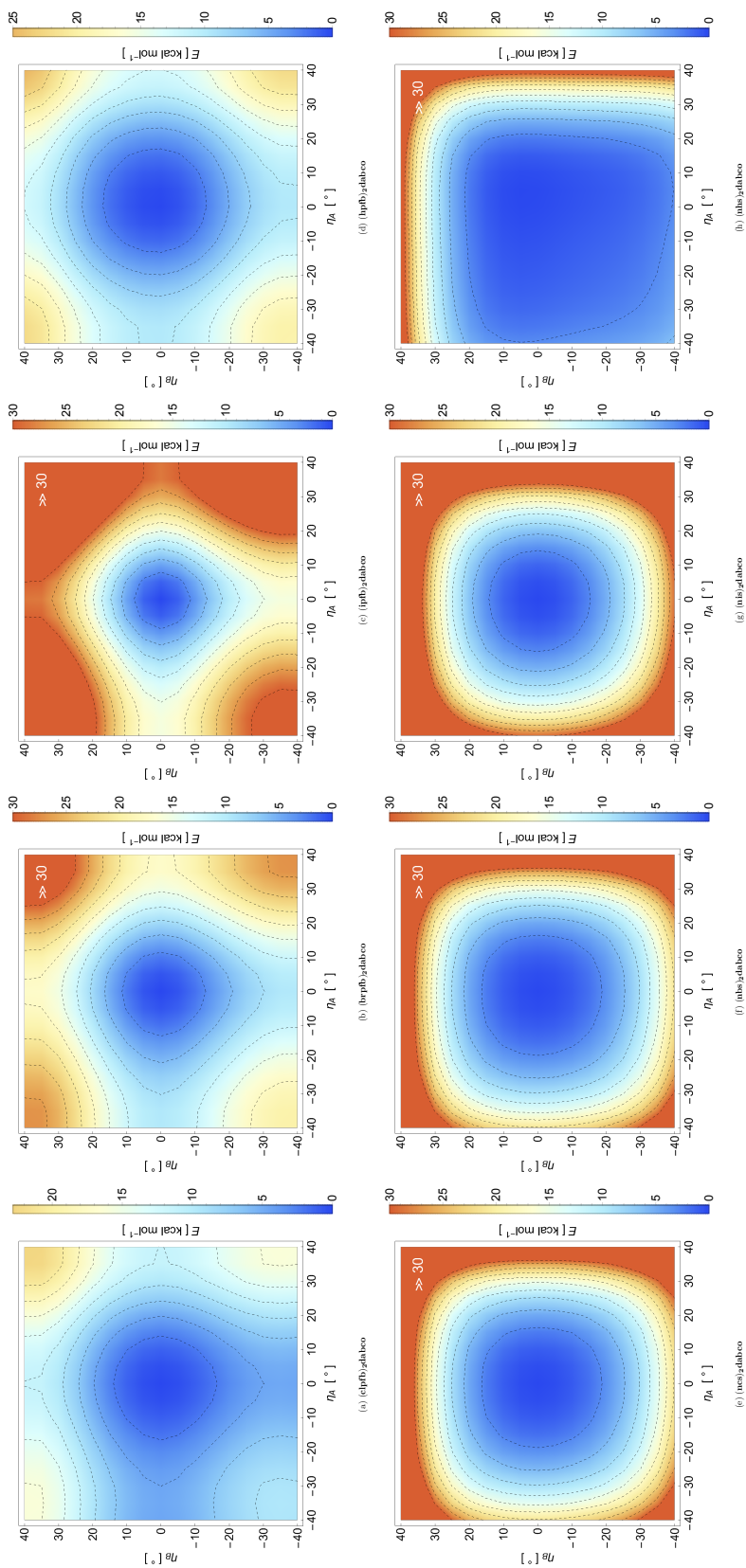
Slika 16: 2D PES disocijacije neveznih interakcija koje čine supramolekulsku osovinu ( $d_A$  i  $d_B$ ) izračunate na M062X/MidX razini teorije.<sup>iii</sup>

<sup>iii</sup>Energije su skalirane s obzirom na pripadajuće energije disocijacije trimera (a-h) i prikazane su na istoj skali boja.



Slika 17: 2D PES kuteva koje XB/HB zatvaraju s donorima ( $\vartheta_A$  i  $\vartheta_B$ ) izračunate na M062X/MidX razini teorije.<sup>iv</sup>

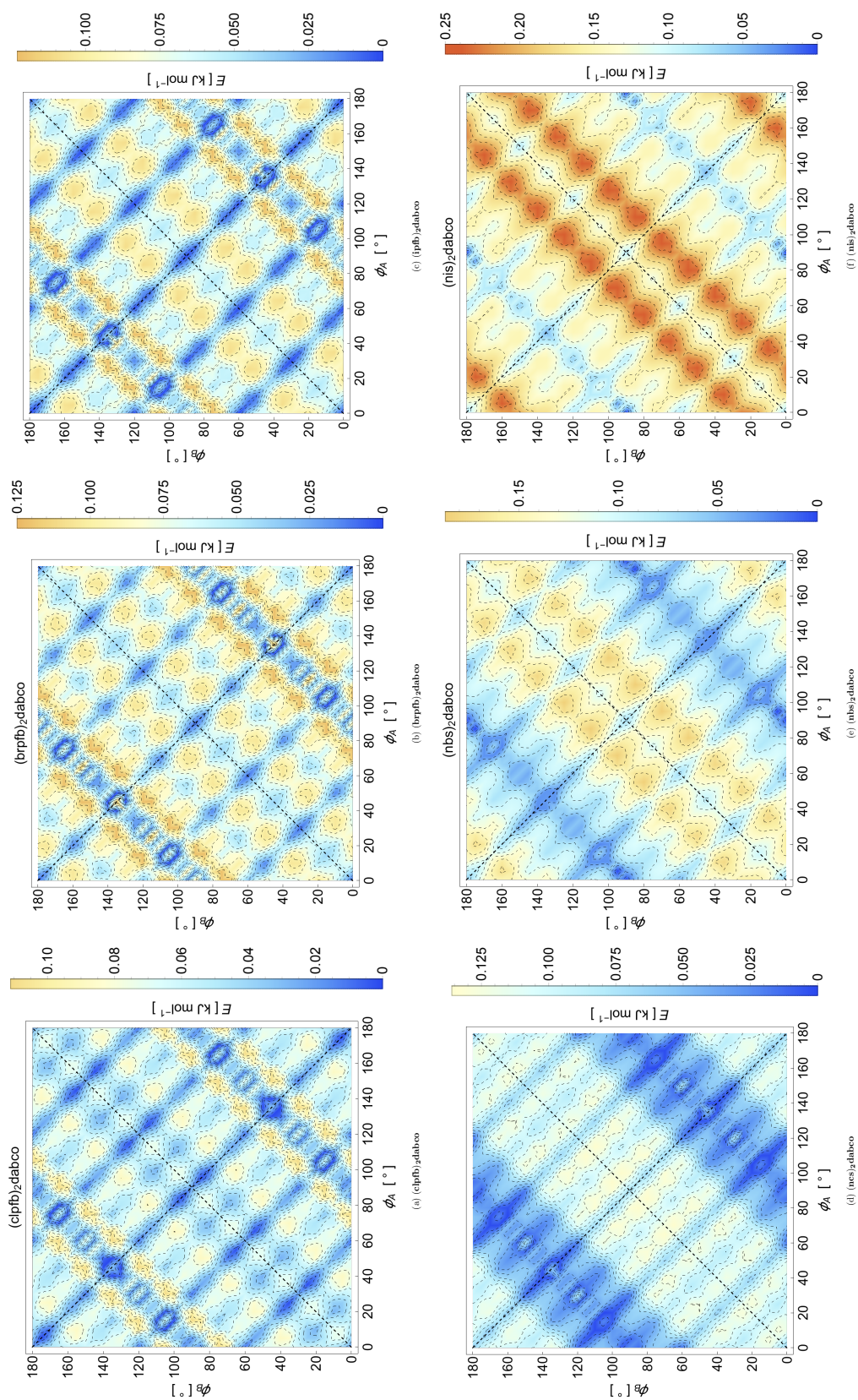
<sup>iv</sup>Energije su skalirane s obzirom na pripadajuće globalne minimume (a-h) i prikazane na istoj skali boja.



Slika 18: 2D PES kuteva koje XB/HB zatvaraju s dabcom ( $\eta_A$  i  $\eta_B$ ) izračunate na M062X/Mi dX razini teorije.<sup>v</sup>

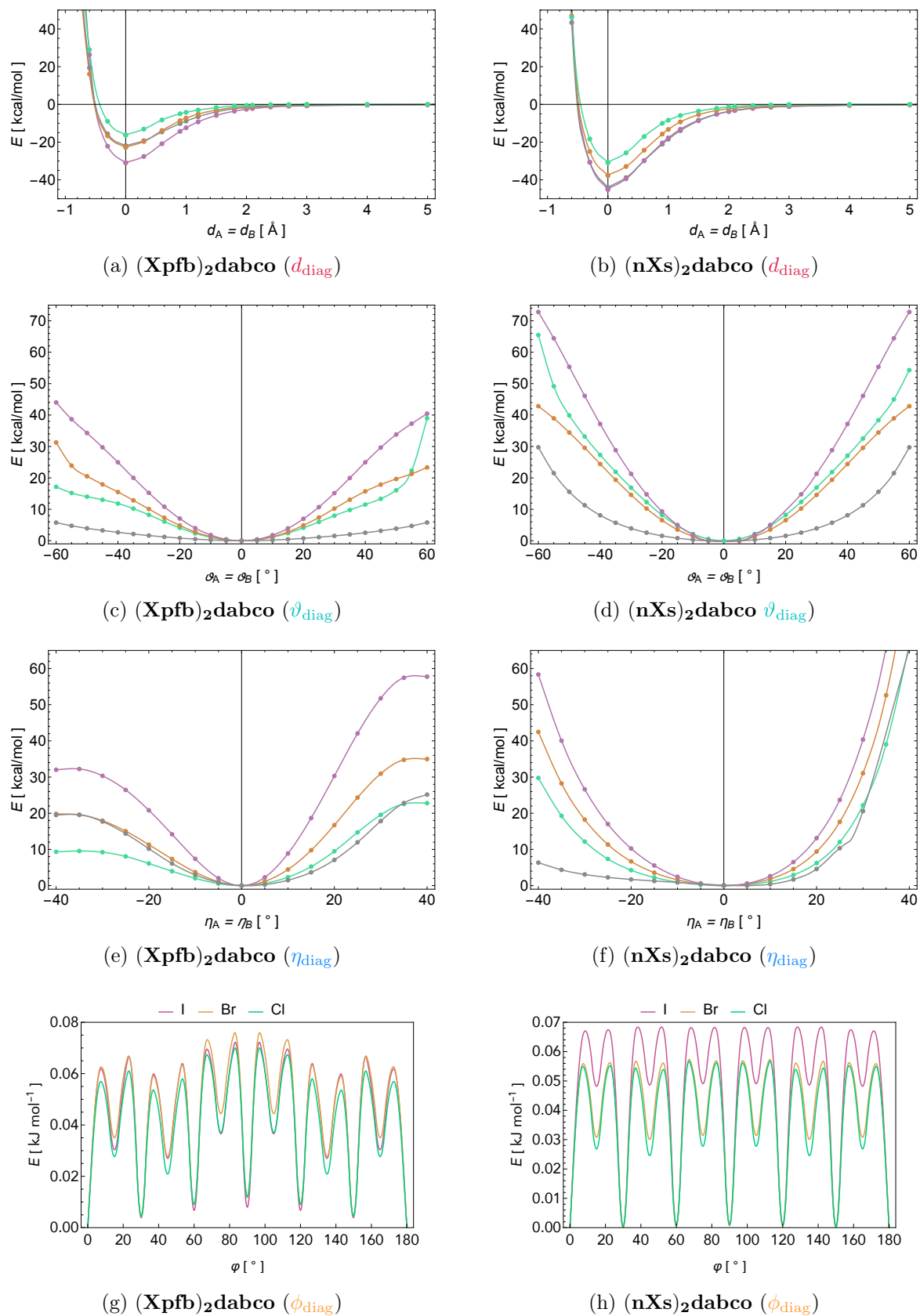
<sup>v</sup>Energije su skalirane s obzirom na pripadajuće globalne minimume (a-h) i prikazane na istoj skali boja.





Slika 19: 2D PES torzijskih kutova ( $\phi_A$  i  $\phi_B$ ) izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi.<sup>vi</sup>

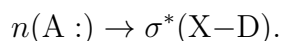
<sup>vi</sup>Energije su skalirane s obzirom na pripadajuće globalne minimume (a-f). Skale boja su iste unutar skupina (Xpfb)<sub>2</sub>dabco (a-c) i (nXs)<sub>2</sub>dabco (d-f).



Slika 20: Diagonalni elementi 2D PES pretraženih geometrijskih parametara svih proučavanih spojeva. Plohe (a-f) izračunate su na M062X/MidiX, a plohe (g-h) na M062X/def2-TZVP razini teorije.

## 6.6. Analiza orbitalnih interakcija

Prilikom formiranja XB dolazi do prijenosa naboja sa slobodnog para elektrona na akceptoru u protuveznu orbitalu na donoru.<sup>19</sup> U proučavanim spojevima isti proces odvija se prilikom formiranja HB. Nastajanje trimera može se shematski prikazati orbitalnom interakcijom



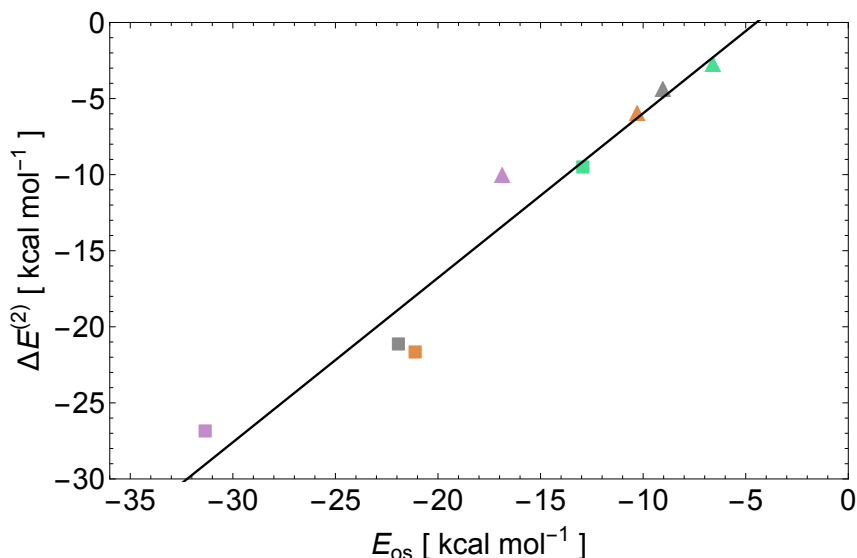
Promjene orbitalnih populacija koje odgovaraju prijenosu naboja, razlike orbitalnih energija i perturbativni izrazi drugog reda za energije orbitalnih interakcija akceptor-donor ( $\Delta E^{(2)}$ ) izračunate su prirodnom populacijskom analizom (NPA) valnih funkcija prethodno optimiziranih struktura (Tab. 20).

$\Delta E^{(2)}$  slijedi opći trend jakosti interakcija trimera ( $E_{os}$ ), iako linearna korelacija nije prevelika ( $r = 0,93$ , Sl. 21). Iz navednog bi se moglo netočno zaključiti da su XB i HB prvenstveno stabilizirane zbog prijenosa naboja. Navedeni rezultati nikako se ne slažu s rezultatima SAPT metode koji ukazuju na dominantnost elektrostatskog doprinosa u energiji veze. Štoviše, prema *Stone et al.* vrijednosti prijenosa naboja u NPA su izrazito kontaminirane s BSSE i u najboljem slučaju mogu pružiti isključivo kvalitativne rezultate, dok je SAPT metoda puno prikladnija.<sup>43</sup> Ipak, analiza je provedena kako bi se olakšalo shvaćanje supramolekulskih rotora u kontekstu Lewisovih struktura koje su same po sebi isključivo kvalitativan model.

Tablica 20: Energija interakcija orbitala slobodnih parova i protuveznih orbitala XB odnosno HB u svim proučanim spojevima. Analiza je provedena na valnoj funkciji dobivenoj na M062X/def2-TZVP razini teorije.

spoj	X	orbitale	$\Delta E^{(2)}$	$(\epsilon_j^* - \epsilon_i)$
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	I	$n(N) \rightarrow \sigma^*(C-I)$	-9,91	0,50
	Br	$n(N) \rightarrow \sigma^*(C-Br)$	-5,83	0,51
	Cl	$n(N) \rightarrow \sigma^*(C-Cl)$	-2,61	0,57
	H	$n(N) \rightarrow \sigma^*(C-H)$	-4,20	0,84
(nXs) <sub>2</sub> dabco	I	$n(N) \rightarrow \sigma^*(N-I)$	-26,87	0,50
	Br	$n(N) \rightarrow \sigma^*(N-Br)$	-21,70	0,48
	Cl	$n(N) \rightarrow \sigma^*(N-Cl)$	-9,57	0,51
	H	$n(N) \rightarrow \sigma^*(N-H)$	-21,21	0,83

<sup>†</sup> Sve veličine navedene su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>. Rezultati su prikazani samo za jednu od XB/HB nudići da su vrijednosti s obje strane ditopičnog akceptora (dabco-a) jednake.



Slika 21: Korelacijski graf između energije interakcije trimera i orbitalne energije prijenosa naboja  $n(N) \rightarrow \sigma^*(D-X)$ . Orbitalne energije izračunate su valnoj funkciji dobivenoj na M062-X/def2-TZVP razini teorije. Oznake spojeva su **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacktriangle$ ), **(brpfb)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacktriangle$ ), **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacktriangle$ ), **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacktriangle$ ), **(nis)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacksquare$ ), **(nbs)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacksquare$ ), **(ncs)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacksquare$ ) i **(nhs)<sub>2</sub>dabco** ( $\blacksquare$ ).

Parcijalni naboji ostaju nepromijenjeni unutar praga točnosti metode prilikom formiranja trimera i slijedi očekivani trend kao i elektrostatski potencijal pri čemu parcijalni naboji rastu u nizu  $Cl < Br < I < H$  te su pozitivniji za skup **(nXs)<sub>2</sub>dabco** koji su jače Lewisove kiseline od **(Xpfb)<sub>2</sub>dabco** (Tab. 21).

Tablica 21: Prirodni parcijalni naboji na atomima koji čine XB odnosno HB u svim proučavanim spojevima, Populacijska analiza provedena je na M062X/def2-TZVP razini teorije,

spoj	X	$q(D)_{trim}$	$q(X)_{trim}$	$q(N)_{trim}$	$q(D)_{mon}$	$q(X)_{mon}$	$q(N)_{mon}$	$\Delta q(D)$	$\Delta q(X)$	$\Delta q(N)$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-0,33	0,26	-0,43	-0,31	0,24	-0,41	-0,02	0,02	-0,01
	Br	-0,26	0,17	-0,42	-0,24	0,15	-0,41	-0,02	0,02	-0,01
	Cl	-0,20	0,11	-0,42	-0,19	0,09	-0,41	-0,01	0,02	-0,01
	H	-0,36	0,29	-0,43	-0,34	0,26	-0,41	-0,02	0,04	-0,02
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-0,68	0,40	-0,42	-0,65	0,41	-0,41	-0,03	-0,01	-0,01
	Br	-0,59	0,29	-0,40	-0,57	0,30	-0,41	-0,02	-0,01	0,01
	Cl	-0,52	0,23	-0,41	-0,51	0,26	-0,41	-0,01	-0,03	0,00
	H	-0,67	0,47	-0,45	-0,65	0,43	-0,41	-0,03	0,04	-0,04

## 6.7. Topološka analiza

QTAIM analiza omogućuje indirektnu potvrdu postojanja rotacijske osovine u topologiji elektronske gustoće preko svojstava kritičnih točaka veza i veznih putanja koje povezuju donore XB i **dabco**. Rezultati topološke analize elektronske gustoće preko Baderove kvantne teorije atoma u molekulama prikazani su za kritične točke veza a) XB odnosno HB b) kovalentnih veze između donora i halogenog/vodikovog atoma i c) aromatskih/akilnih prstena na jednog od donora u trimeru budući da su vrijednosti bile gotovo identične na oba donora (Tab. 22). Shematski prikazi rezultata s istaknutim QTAIM parametrima u odabranim kritičnim točkama prikazani su na slikama Sl. 22, Sl. 23 i Sl. 24. Položaji nuklearnih atraktora poklapaju se s položajima jezgara u optimiziranim strukturama, a vezne putanje u svim halogenskim spojevima poklapaju se s konceptom kemijskih veza. Sve vezne putanje sadrže po jednu BCP, prsteni po jednu RCP i sam **dabco** posjeduje trokutastu konfiguraciju tri RCP u kojoj je pronađena odgovarajuća CCP.

U kontrastu sa halogenskim trimerima, **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** i **(nhs)<sub>2</sub>dabco** imaju značajno različite geometrije i stoga su u topologiji elektronske gustoće identificirane i linijske kritične točke i zakrivljene vezne putanje koje odgovaraju F...H odnosno O...H kontaktima. Važno je naglasiti da vezne putanje nisu ekvivalentne kemijskoj vezi i na osnovi njihovog postojanja nije moguće tvrditi da je interakcija privlačna ili odbojna. Ipak, identifikacija linijskih putanja i linijskih kritičnih točaka te posljedično dodatnih kritičnih točaka prstena ( $2 \times 3$ ) i kaveza ( $2 \times 1$ ) ukazuje na topološku stabilnost optimiziranih struktura. Čini se vrlo intuitivno da će u ovim spojevima rotacija **dabco**-a biti zakočena te da vodikova veza nije pogodna za pripravu supramolekulskih rotora niti amfidinamičkih kokristala.

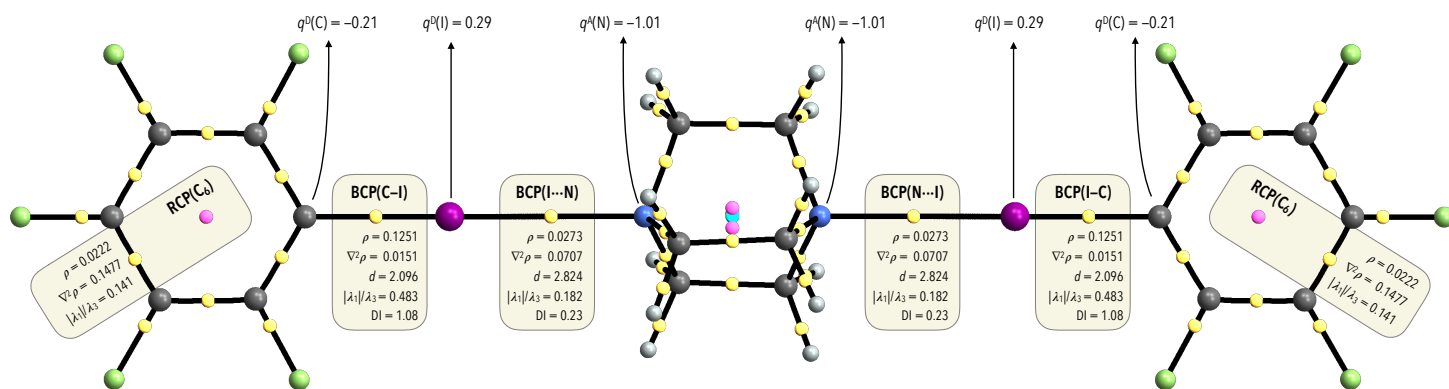
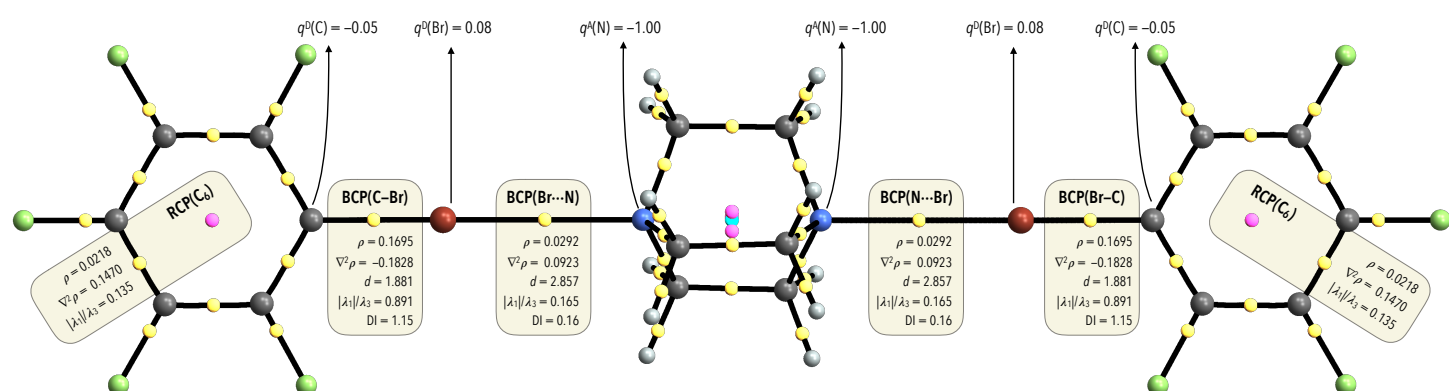
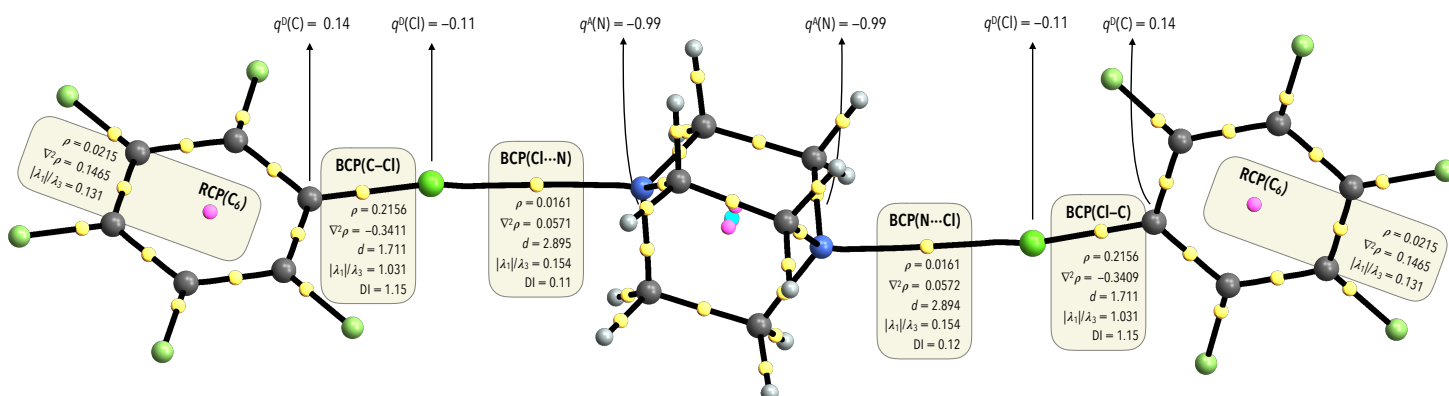
Tablica 22: QTAIM parametri u odabranim kritičnim točkama.

spoj	X	vrsta	atomi <sup>a</sup>	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\varepsilon$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$\mathcal{H}$	$\mathcal{G}$	$\mathcal{V}$	$\mathcal{L}$	$ \mathcal{V}/\mathcal{G} $	DI	ESP	$d$	$E_{\text{Espinosa}}$	
I	BCP	I...N	I...N	0.0273	0.0707	-0.0202	-0.0202	0.1111	0.0048	0.1823	-0.0009	0.0186	-0.0195	-0.0177	1.0504	0.23	-0.0066	2.82	-6.13	
				0.1251	0.0151	-0.1289	-0.1230	0.2670	0.0477	0.4828	-0.0659	0.0697	0.1356	-0.0038	1.9460	1.08	0.0919	2.10	/	/
				0.0222	0.1477	-0.0113	0.0784	0.0806	/	0.1405	0.0052	0.0317	-0.0266	-0.0369	0.8371	/	-0.0007	/	/	/
Br	BCP	Br...N	Br...N	0.0210	0.0653	-0.0160	-0.0160	0.0974	0.0020	0.1647	0.0009	0.0154	-0.0145	-0.0163	0.9414	0.16	-0.0030	2.86	-4.56	
				0.1695	-0.1828	-0.2192	-0.2097	0.2460	0.0452	0.8908	-0.1137	0.0680	-0.1818	0.0457	2.6718	1.15	0.0848	1.88	/	/
				0.0218	0.1470	-0.0108	0.0781	0.0797	/	0.1352	0.0053	0.0315	-0.0262	-0.0368	0.8328	/	-0.0005	/	/	/
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	Cl	BCP	Cl...N	0.0161	0.0571	-0.0126	-0.0121	0.0818	0.0352	0.1535	0.0017	0.0126	-0.0110	-0.0143	0.8690	0.11	-0.0019	2.90	-3.44	
				0.2156	-0.3411	-0.3469	-0.3306	0.3365	0.0492	1.0309	-0.1643	0.0790	-0.2432	0.0853	3.0795	1.15	-0.0454	1.71	/	/
				0.0215	0.1465	-0.0103	0.0781	0.0787	/	0.1310	0.0053	0.0313	-0.0260	-0.0366	0.8295	/	-0.0003	/	/	/
H	BCP	H...N	H...N	0.0180	0.0557	-0.0200	-0.0197	0.0954	0.0166	0.2100	0.0017	0.0122	-0.0105	-0.0139	0.8614	0.07	-0.0015	2.24	-3.30	
				0.2813	-1.0172	-0.7916	-0.7821	0.5566	0.0121	1.4223	-0.2858	0.0315	-0.3173	0.2543	10.0734	0.86	0.0963	1.07	/	/
				0.0221	0.1489	-0.0112	0.0772	0.0829	/	0.1346	0.0053	0.0319	-0.0266	-0.0372	0.8343	/	-0.0006	/	/	/
I	BCP	I...N	I...N	0.0465	0.0901	-0.0381	-0.0380	0.1662	0.0027	0.2294	-0.0078	0.0303	-0.0382	-0.0225	1.2581	0.38	0.0215	2.55	-11.98	
				0.2539	-0.6456	-0.5081	-0.4817	0.3443	0.0547	1.4758	-0.2221	0.0607	-0.2828	0.1614	4.6577	0.92	0.0449	1.52	/	/
				0.0440	0.2659	-0.0424	0.1496	0.1587	/	0.2673	0.0037	0.0628	-0.0591	-0.0665	0.9408	/	-0.0029	/	/	/
Br	BCP	Br...N	Br...N	0.0431	0.1012	-0.0392	1.0000	0.1795	0.0063	0.2187	-0.0042	0.0295	-0.0338	-0.0253	1.1431	0.32	0.0168	2.51	-10.59	
				0.1595	-0.0030	-0.1932	-0.1846	0.3748	0.0467	0.5154	-0.1057	0.1049	-0.2106	0.0007	2.0071	1.05	-0.1960	1.87	/	/
				0.0431	0.2654	-0.0402	0.1443	0.1613	/	2.0000	0.0041	0.0622	-0.0581	-0.0664	0.9341	/	-0.0037	/	/	/
(nXs) <sub>2</sub> dabco	Cl	BCP	Cl...N	0.0292	0.0923	-0.0257	-0.0252	0.1431	0.0195	0.1794	0.0003	0.0228	-0.0224	-0.0231	0.9865	0.21	0.0073	2.61	-7.04	
				0.2232	-0.2488	-0.3498	-0.3351	0.4360	0.0437	0.8022	-0.1784	0.1162	-0.2947	0.0622	2.5352	1.19	-0.2648	1.69	/	/
				0.0431	0.2654	-0.0402	0.1443	0.1613	/	2.0000	0.0041	0.0622	-0.0581	-0.0664	0.9341	/	-0.0037	/	/	/
H	BCP	H...N	H...N	0.0426	0.0890	-0.0671	-0.0658	0.2219	0.0203	0.3024	-0.0066	0.0288	-0.0354	-0.0223	1.2283	0.12	0.0348	1.84	-11.12	
				0.3027	-1.7053	-1.2369	-1.2086	0.7402	0.0235	1.6710	-0.4711	0.0448	-0.5160	0.4263	11.5104	0.58	-1.1892	1.02	/	/
				0.0438	0.2717	-0.0423	0.1485	0.1655	/	0.2555	0.0041	0.0638	-0.0598	-0.0679	0.9361	/	-1.1364	/	/	/

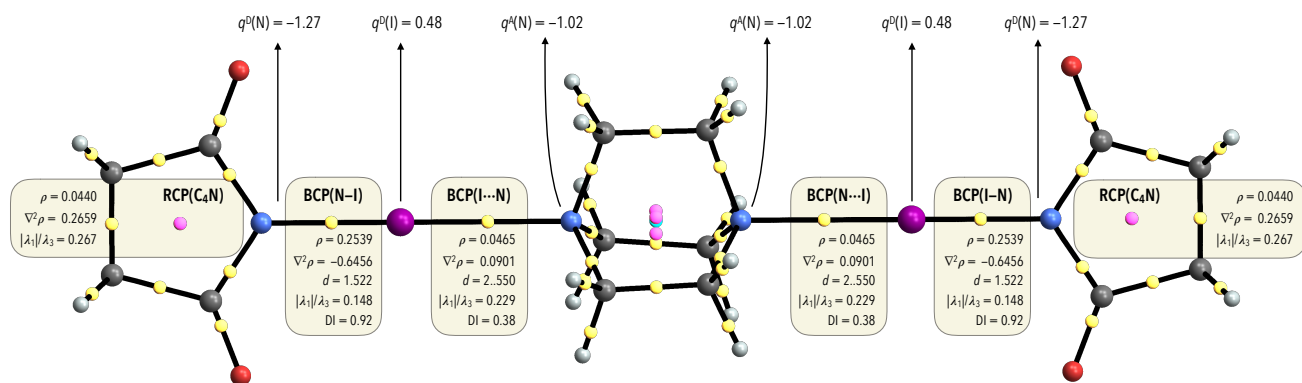
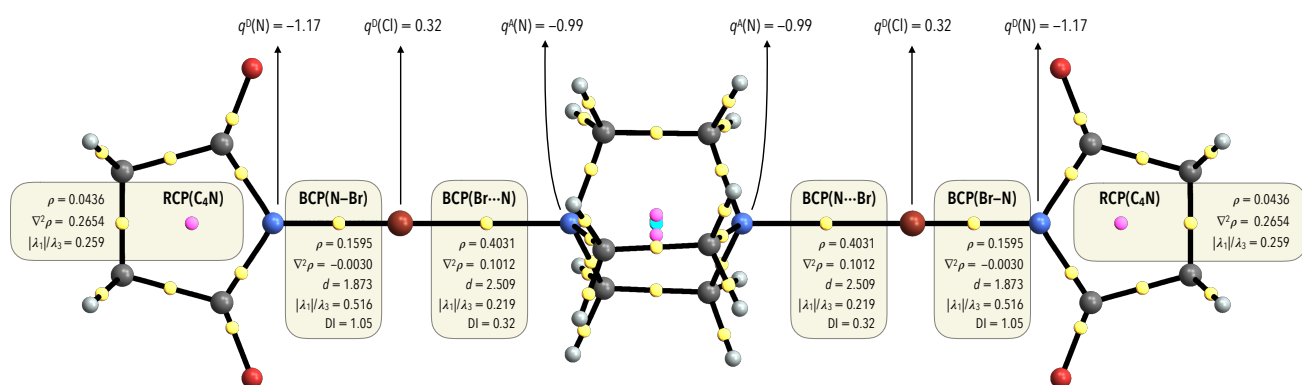
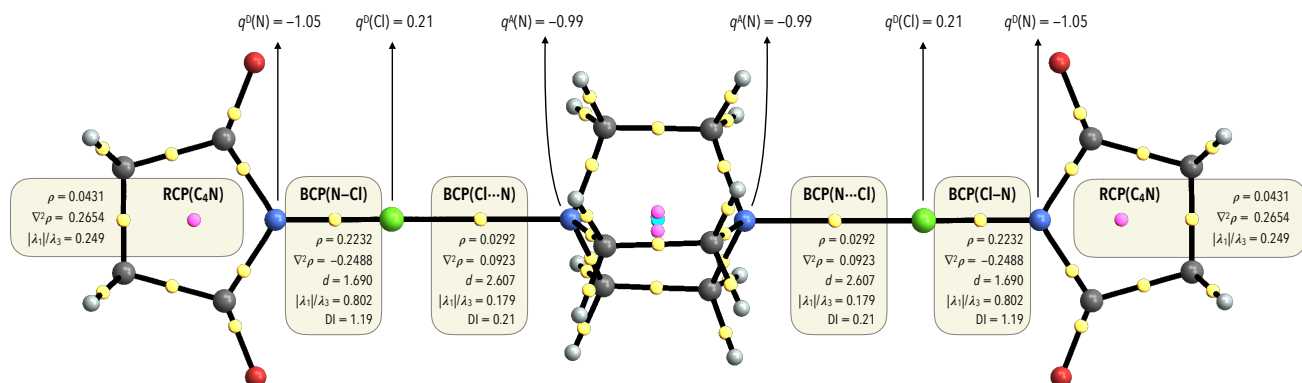
Elektronska gustoća ( $\rho$ ), njen Laplacian ( $\nabla^2\rho$ ), glavne komponente zakrivljenosti putanje ( $\{\lambda_i\}$ ), tj. vlastite vrijednosti Hessiana  $\mathbf{H}(\rho)$ , ukupna ( $\mathcal{H}$ ), kinetička ( $\mathcal{G}$ ), potencijalna ( $\mathcal{V}$ ) i Lagrangeova ( $\mathcal{L}$ ) gustoća energije, delokalizacijski indeks (DI) i elektrostatski potencijal (ESP) navedeni su u atomskim jedinicama, QTAIM interakcijska energija ( $E_{\text{Espinosa}}$ ) u kcal mol<sup>-1</sup>, dok je duljina vezne putanje ( $d$ ) navedena u Ångströmima, a eliptičnost putanje ( $\varepsilon$ ), omjer zakrivljenosti ( $|\lambda_1/\lambda_3|$ ), i omjer potencijalne i kinetičke gustoće energije ( $|\mathcal{V}/\mathcal{G}|$ ) su bezdimenzionalni.

Kosom crtom označena su polja za koja navedene fizikalne veličine nisu definirane.

<sup>a</sup> Rezultati su prikazani samo na jednom od donora s obzirom da su sve veličine gotovo identične za oba donora.

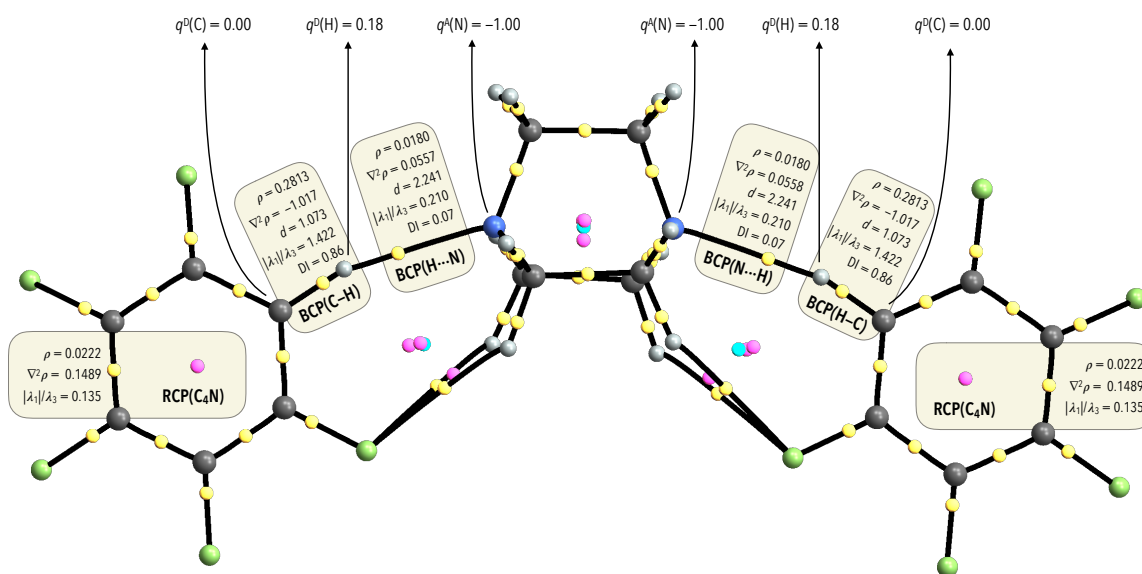
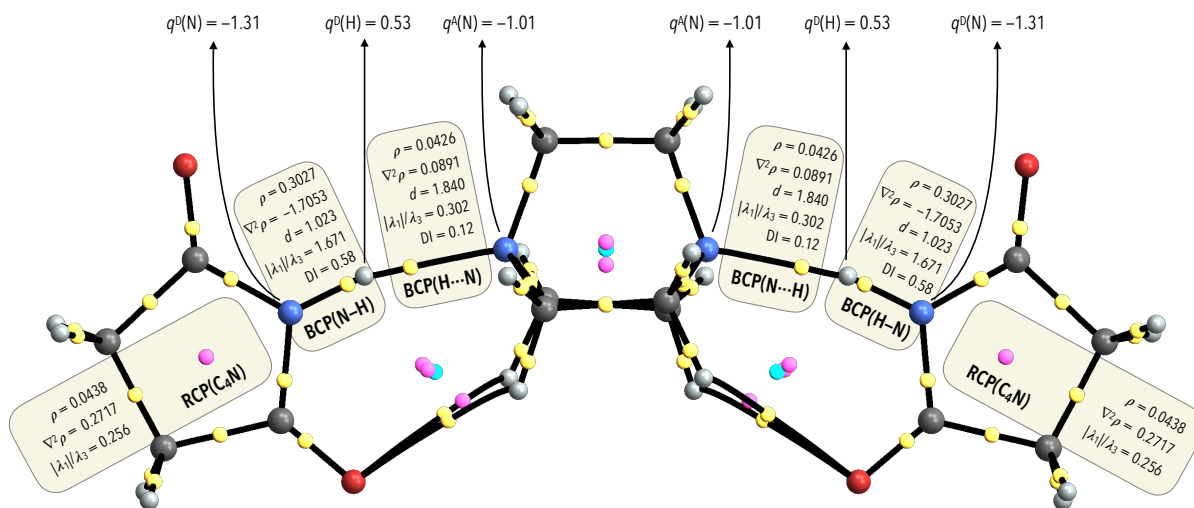
(a) (ipfb)<sub>2</sub>dabco(b) (brpfb)<sub>2</sub>dabco(c) (clpfb)<sub>2</sub>dabco

Slika 22: Shematski prikaz a) (ipfb)<sub>2</sub>dabco b) (brpfb)<sub>2</sub>dabco c) (clpfb)<sub>2</sub>dabco u plinskoj fazi dobiveni QTAIM analizom elektronske gustoće izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije. Malim sferama označene su kritične točke veze (●), prstena (●) i kaveza (●), a strelicama parcijalni QTAIM naboji. Elektronska gustoća ( $\rho$ ), njen Laplacian ( $\nabla^2\rho$ ), duljina vezne putanje ( $d$ ), omjer zakrivljenosti ( $|\lambda_1/\lambda_3|$ ) i delokalizacijski indeks (DI) prikazani su za odabrane kritične točke.

(a)  $(nis)_2dabco$ (b)  $(nbs)_2dabco$ (c)  $(ncs)_2dabco$ 

Slika 23: Shematski prikaz a)  $(nis)_2dabco$  b)  $(nbs)_2dabco$  c)  $(ncs)_2dabco$  u plinskoj fazi dobiveni QTAIM analizom elektronske gustoće izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije. Malim sferama označene su kritične točke veze (●), prstena (●) i kaveza (●), a strelicama parcijalni QTAIM naboji. Elektronska gustoća ( $\rho$ ), njen Laplacian ( $\nabla^2\rho$ ), duljina vezne putanje ( $d$ ), omjer zakrivljenosti ( $|\lambda_1/\lambda_3|$ ) i delokalizacijski indeks (DI) prikazani su za odabrane kritične točke.



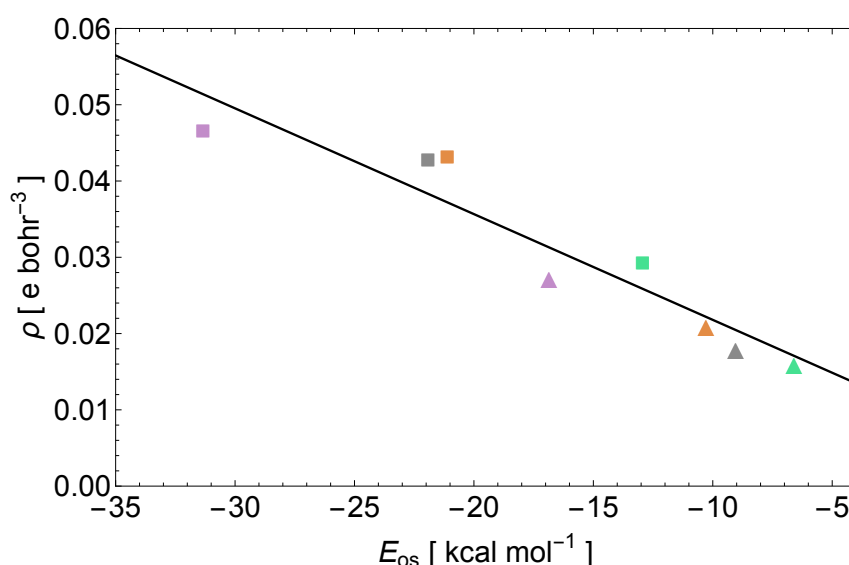
(a)  $(\text{hpfb})_2\text{dabco}$ (b)  $(\text{nhs})_2\text{dabco}$ 

Slika 24: Molekularni grafovi a) a)  $(\text{hpfb})_2\text{dabco}$  b)  $(\text{nhs})_2\text{dabco}$  u plinskoj fazi dobiveni QTAIM analizom elektronske gustoće izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije. Malim sferama označene su kritične točke veze (●), prstena (●) i kaveza (●), a strelicama parcijalni QTAIM naboji. Elektronska gustoća ( $\rho$ ), njen Laplacian ( $\nabla^2\rho$ ), duljina vezne putanje ( $d$ ), omjer zakrivljenosti ( $|\lambda_1/\lambda_3|$ ) i delokalizacijski indeks (DI) prikazani su za odabrane kritične točke.

**Parcijalni naboji** Parcijalni naboji na akceptorskim dušikovim atomima u svim spojivima su oko 1 e. Varijabilnost je puno veća na samim halogenim i vodikovim atomima u neveznoj interakciji i slijedi opći trend  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{H}$ . Njihovi parcijalni naboji nalaze se na intervalu od 0,08 – 0,48 e, osim  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  kod kojeg je parcijalni naboj negativan 0,11 e iako je energija interakcije trimera ( $E_{\text{os}}$ ) stabilizirajuća. NBO analizom

dobiveni su vrlo slični rezultati, osim što je za  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  dobiven pozitivan parcijalni naboj na kloru što je u skladu s očekivanjem.

**Topologija X...N neveznih interakcija** Elektronska gustoća u kritičnim točkama veza XB/HB kretala se u intervalu od  $0,016 - 0,027 \text{ e/bohr}^3$  za  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  i slijedi trend  $\rho(\text{I}) > \rho(\text{H}) > \rho(\text{Br}) > \rho(\text{Cl})$  što je dvostruko manje od gustoće u skupu  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  koja se kretala na intervalu od  $0,029 - 0,047 \text{ e/bohr}^3$  i slijedi trend  $\rho(\text{I}) > \rho(\text{H}) > \rho(\text{Br}) > \rho(\text{Cl})$ . Vrijednosti elektronske gustoće rastu s jakošću energija rotacijskih osovina (izračunata na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE), a koeficijent korelacije iznosi  $r = -0,94$  (Sl. 25).



Slika 25: Elektronska gustoća ( $\rho_{\text{X...N}}$ ) u BCP XB odnosno HB u ovisnosti o energiji rotacijske osovine ( $E_{os}^{CP}$ ). Koeficijent korelacije iznosi  $r = -0,94$ . Oznake spojeva su  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  (▲),  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  (▲),  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  (▲),  $(\text{hpfb})_2\text{dabco}$  (▲),  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  (■),  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  (■),  $(\text{ncs})_2\text{dabco}$  (■) i  $(\text{nhs})_2\text{dabco}$  (■). Energije i elektronska gustoća su izračunate na M062-X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

Očekivano, korelacija između SAPT interakcijskih energija i  $\rho$  je puno lošija ( $r = -0,58$ ), dok je korelacija s pojedinim komponentama proizvoljno nešto bolja za  $E_{\text{elst}}$ ,  $r = 0,90$ ,  $E_{\text{rep}}$ ,  $r = 0,85$ ,  $E_{\text{pol}}$ ,  $r = 0,73$ ,  $E_{\text{disp}}$ ,  $r = 0,74$ . Ova se pojava može objasniti činjenicom da QTAIM analiza nije provedena na elektronskoj gustoći dobivenoj na SAPT razini teorije što ukazuje da DFT i SAPT metode u konačnici daju različite opservable.

Vrijednosti Laplaciana u svim slučajevima su pozitivne ( $\nabla^2\rho \leq 0,1 \text{ e/bohr}^5$ ), omjer zakrivljenosti je  $\frac{|\lambda_1|}{|\lambda_3|} < 1$ , a delokalizacijski indeks koji se može poistovjetiti s redom veze manje je od jedan ( $\text{DI} < 0.4$ ). Zajedno ovi parametri potvrđuju da su XB i HB

veze u supramolekulskim rotorima nekovalentne prirode, a kovalentni karakter raste u nizu  $H < Cl < Br < I$ . Štoviše vrijednosti gustoće ukupne energije ( $\mathcal{H}$ ) su negativne kod **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** i **(nis)<sub>2</sub>dabco** kod kojih se očekuje najveći prijenos naboja, ali i kod **(nhs)<sub>2</sub>dabco**.

Elipčnosti veznih putanja mogu poslužiti za identificiranje  $\pi$  veza, ali i topološke stabilnosti samih veza, u skoro svim slučajevima osim vrijednosti su ispod ( $\varepsilon < 0,01$ ). Iznimka je **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** kod koje je elipčnost nešto veća ( $\varepsilon \approx 0,04$ ) zbog izvijanja perfluoriranih prstena iz ravnine, dok sam kut XB ne može puno odstupati od  $180^\circ$  s obzirom na malu veličinu  $\sigma$ -šupljine.

**Topologija D–X kovalentnih veza** Sve kritične točke na veznim putanjama halogenog atoma i donora imaju znatno veću elektronsku gustoću od kritičnih točaka XB i HB reda veličine  $\rho \sim 0,2e/\text{bohr}^3$ . Također svi iznosi Laplaciana osim kod **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** su negativni što je tipično za kovalentne veze. Pozitivni iznos  $\nabla^2\rho$  ukazuje na osiromašenje elektronske gustoće u regiji kovalentne veze što je vrlo neuobičajeno osim u slučaju kad dolazi do prijenosa atoma što ovdje nije slučaj. Moguće je da efektivni potencijal jezgre korišten u računu gustoće utječe na kvalitetu rezultata, no za utvrđivanja stvarnog izvor pogreške potrebna je detaljnija analiza koja prelazi okvire ovog rada. Vrijednosti gustoće ukupne energije su za spojeve negativne što potvrđuju njihovu kovalentnu prirodu.

**Topologija prstena** Za uspješno formiranje supramolekulskih rotora u čvrstom stanju bitno da su donori statični u kristalnoj rešetci, stoga mora postojati interakcija koja bi stabilizirala njihovo slojevito slaganje i onemogućila njihovo gibanje. Aromatski prsteni perfluoriranih halobenzena pakiraju se na osnovi  $\pi \cdots \pi$  interakcija (fizikalno se radi o formiranju kvadropolnih momenata na benzenskom prstenu i Londonovih disperznih sila), no kod cikloalkanskih prstena u N-halosukcinimidima ne postoji analogna interakcija. Kako bi se istražilo postoji li naznaka u topologiji elektronske gustoće hoće li N-halosukcinimidi biti dobri statori prikazana su topološka svojstva i u kritičnim točkama prstena (Tab. 22). Elektronska gustoća u oba skupa prstena je konstantna, no kod perfluoriranih benzenskih prstena ( $\rho \approx 0,2e/\text{bohr}^3$ ) njena apsolutna vrijednost je red veličine veća nego kod alkilnih prstena ( $\rho \approx 0,04e/\text{bohr}^3$ ) što je posljedica značajne delokalizacije naboja kod aromatskih prstena i prodiranja vodikovih atoma iznad i ispod ravnine alkilnog prstena kod N-halosukcinimida. No sama topologija elektronske gustoće ne govori ništa o vrsti interakcija koje bi prsteni mogli ostvarivati niti o relativnoj jakosti tih interakcija. Kod oba prstena svejedno se očekuje planarno pakiranje iz steričkih razloga i činjenice da su

jedine skupine koje mogu tvoriti jake interakcije usmjerene prema ditopičnom **dabco**-u.

**Topološka procjena energija interakcija** Nerijetka pojava u literaturi je procjena energija neveznih interakcija preko Espinosine formule<sup>64</sup>

$$E_{\text{Espinosa}} = \frac{1}{2} \mathcal{V}(\mathbf{r}_{\text{CP}}) \sim \frac{E}{\text{kcal mol}^{-1}} = 313,754 \frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}_{\text{CP}})}{\text{bohr}^3}, \quad (65)$$

na osnovi gustoće potencijalne energija u kritičnoj točki veze  $\mathcal{V}(\mathbf{r}_{\text{CP}})$ , usprkos činjenici da je formula parametrizirana samo za vodikove veze. Espinosine energije su uspoređene sa interakcijskim energijama dobivene SAPT metodom te se može uočiti da su energije proizvoljno podcijenjene za red veličine  $5 - 0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Proizvoljnost pogreške dodatno se vidi i iz činjenice da je odstupanje najmanje za XB s bromom, a najveće za spojeve s HB i XB s jodom. Espinosina formula očito daje samo kvalitativnu procjenu energije i nije pouzdana, alternativno metoda *interakcije kvantnih atoma* (koja ima ozbiljniju teorijsku podlogu) mogla bi dati bolju procjenu energija,<sup>65</sup> no njena primjena prelazi okvire ovog rada.

vii

## 6.8. Analiza vibracijskih frekvencija

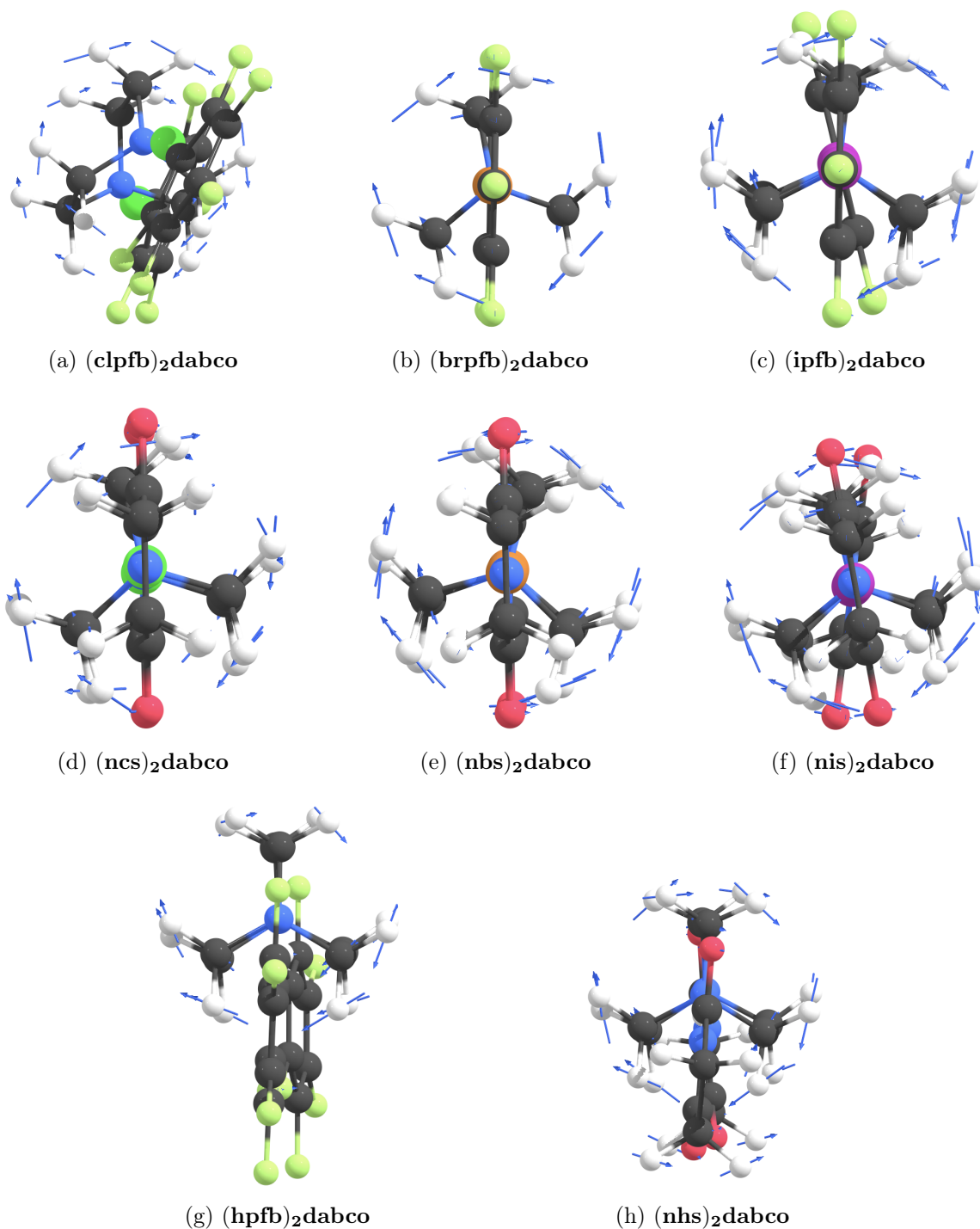
### 6.8.1. Libracijski modovi

**Plinska faza** U svim proučavanim spojevima u plinskoj fazi identificiran je po jedan normalni mod libracije **dabco**-a, koji uz dovoljno energije prelazi u ometanu rotaciju (Sl. 26) U spojevima s vodikovom vezom te **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** uočeno je maleno sprezanje libracijskog moda i vibracija izvijanja prstena na donorima iz ravnine, što je još jedna indikacija da ti spojevi neće biti adekvatni supramolekulski rotori, već će njihovo gibanje u čvrstom stanju (ukoliko ne bude zakočeno okolinom) biti kompleksnije od same rotacije. Frekvencije libracije su u svim spojevima s halogenskom vezom unutar pogreške metode jednake i malenog iznosa  $\nu_{\text{lib}} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$ , dok su frekvencije libracije-vibracije spojeva s HB znatno veće i reda su veličine  $\nu_{\text{lib-rot}} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 23).

<sup>vii</sup>Velika prednost Baderove QTAIM teorije je mogućnost usporedbe topoloških parametara elektronske gustoće dobivene iz eksperimenta (SCXRD) i izračunate *ab initio*. Nažalost, unutar ovog rada topološka analiza provedena je isključivo na izračunatim elektronskim gustoćama, budući da preuzete strukture iz CSD-a nisu sadržavale sve potrebne podatke, a reproduciranje eksperimenta nije bilo moguće u zadanom vremenskom okviru.

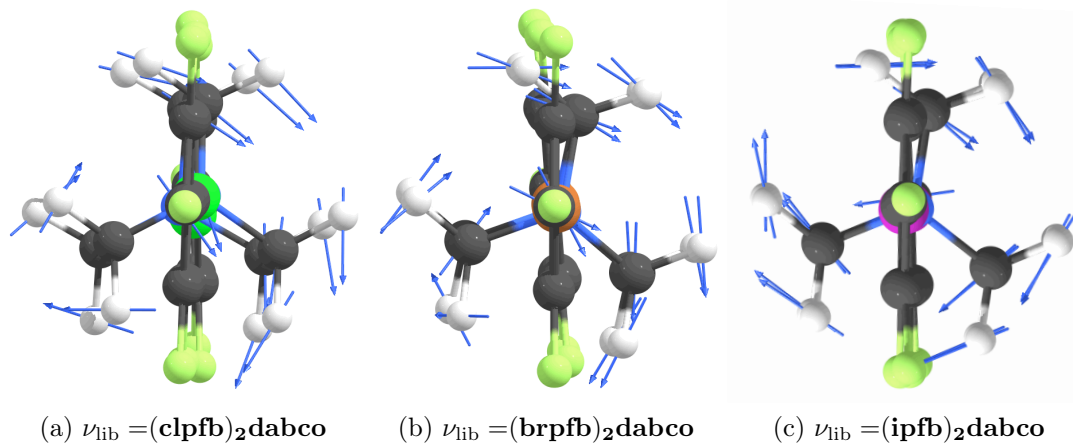
Tablica 23: Libracijske frekvencije svih proučavanih spojeva izražunate na M062X/def2-TZVP razini teorije.

spoj	X	$\frac{\nu_{lib}}{\text{cm}^{-1}}$
	I	12.54
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	Br	16.58
	Cl	8.63
	H	55.37
	I	8.27
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	Br	13.03
	Cl	12.39
	H	48.65



Slika 26: Libracijski normalni modovi proučavanih spojeva izračunati na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

**Čvrsto stanje** Analizom smjera vektora normalnih modova, uočeno je postepeno sprezanje libracija s vibracijama što donekle ometa rotaciju **dabco**-a u  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  i značajno u  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$ , no kako je izmorfnost njihovih struktura s  $\text{acsipfb}_2\text{dabco}$  proizvoljno pretpostavljena analiza nema puno smisla, štoviše budući da je okolina zamrznuta nije



Slika 27: Libracijski normalni modovi izdvojenih trimera izračunati na M062X/def2-TZVP razini teorije 1) u plinskoj fazi uz counterpoise korekciju BSSE (a-c) 2) u čvrstom stanju u zamrznutoj okolini na PM7 razini teorije pomoću dvosoljne ONIOM metode (d-f).

Tablica 24: Libracijske frekvencije  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije unutar dvosoljne ONIOM metode sa zamrznutom okolini na PM7 razini teorije.  $X = \{\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$

spoj	X	$\frac{\nu_{\text{lib}}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\nu_{\text{lib}}}{\text{THz}}$	$\dagger \frac{\nu_{\text{lib},\lambda}}{\text{THz}}$
$(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$	I	94.83	2.84	2.81
	Br	89.09	2.67	2.64
	Cl	96.21	2.89	2.85

<sup>†</sup> Frekvencije su skalirane empirijskim faktorom  $\lambda = 0,9871$  prema preporuci *Kesharwani et al.*<sup>62</sup>

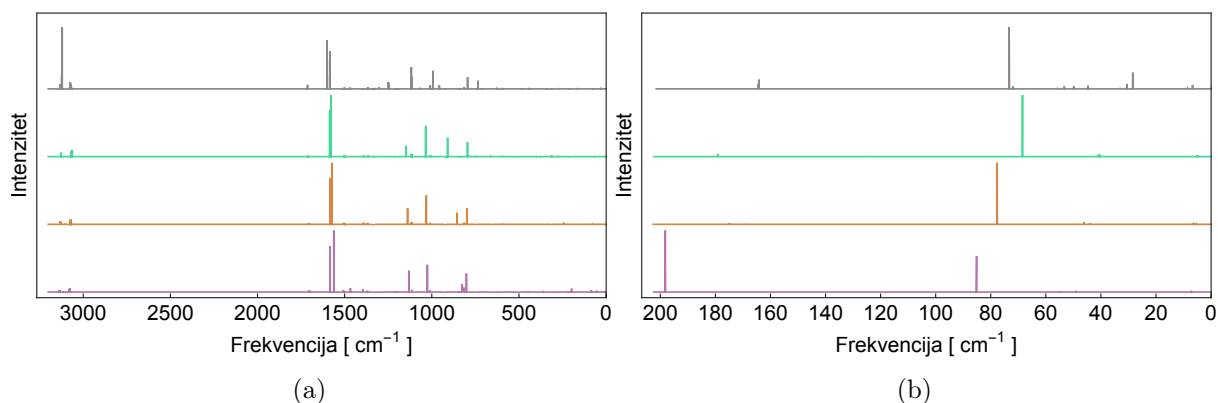
moćuće uočiti sprezanja s okolinom niti sprezanja s kolektivnim (fononskim) vibracijama. Ipak, libracijska frekvencije  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  ( $\nu_{\text{lib},\lambda} = 2,8 \text{ THz}$ ) u dobrom je slagaju s eksperimentalno određenom frekvencijom rotacije **dabco**-a ( $\nu_{\text{rot}} = 2,3 \text{ THz}$ ) na  $T = 103 \text{ K}$ ,<sup>7</sup> što ukazuje da tretiranje okoline kao zamrznutu anizotropnu gustoću naboja nije loše za proučavanje 1D rotacija na kvalitativnoj razini. Konačno se može uočiti kako su rotacijske frekvencije kod supramolekulskih rotora znatno veće nego kod kovalentnih rotora s obzirom da su nevezne interakcije mnogo slabije pa su posljedično energijske barijere znatno niže (posljedično jako otežavajući kvantnokemijska razmatranja).

### 6.8.2. IR spektri

**Plinska faza** Na osnovi frekvencijskih proračuna izračunati su infracrveni spektri proučavanj spojeva uz harmoničku aproksimaciju (Sl. 29 i Sl. 28). U oba skupa spojeva s XB, spektri su identični na gotovo cijelom IR području te se glavne razlike mogu uočiti u

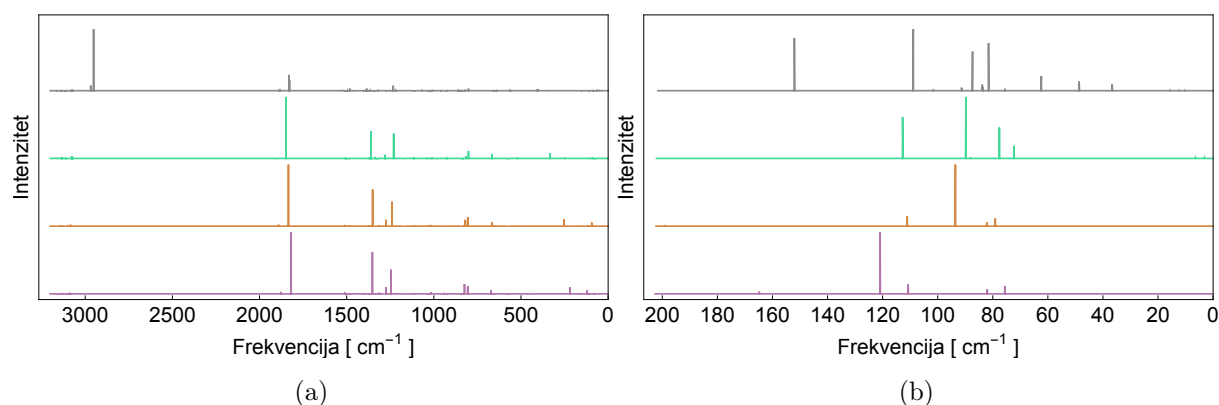
niskofrekventnom dijelu spektra ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

U svim proučavanim spojevima mogu se uočiti vrpce klackanja **dabco**-a između dva donora, čije frekvencije pokazuju plavi pomak što je halogeni atom teži, odnosno što je XB jača. Iznos frekvencije klackanja (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** je otprilike jednak (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco**,  $\text{Cl}(70 \text{ cm}^{-1}) \approx \text{H}(71 \text{ cm}^{-1}) < \text{Br}(78 \text{ cm}^{-1}) < \text{I}(84 \text{ cm}^{-1})$ , dok (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** pokazuje najnižu frekvenciju,  $\text{H}(62 \text{ cm}^{-1}) < \text{Cl}(89 \text{ cm}^{-1}) < \text{Br}(94 \text{ cm}^{-1}) < \text{I}(121 \text{ cm}^{-1})$ . Očito frekvencije trimera s HB nije moguće izravno uspoređivati budući da njihove strukture nisu linearne (ispružene), štoviše za razliku od XB trimera imaju i frekvencije simetričnog i asimetričnog istežanja C–H (kod (**Xpfb**)<sub>2</sub>**dabco**) odnosno N–H veza (kod (**nXs**)<sub>2</sub>**dabco**) velikog intenziteta području  $> 2950 \text{ cm}^{-1}$ . U niskofrekventnom području oko  $60 - 90 \text{ cm}^{-1}$  se kod svih spojeva mogu uočiti i frekvencije koje odgovaraju deformaciji prstena donora iz ravnine (*engl. ring puckering*). U skupu spojeva (**nXs**)<sub>2</sub>**dabco** vidljiva je i vrpca velikog intenziteta koja odgovara istežanju C=O veze na sukcinimidu i nalazi se na *ca.*  $1890 \text{ cm}^{-1}$ .



Slika 28: IR spektri (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco** (■), (**brpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (■), (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (■) i (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** (■) u plinskoj fazi izračunati na M062X/def2-TZVP razini teorije. Krivulje su normalizirane s obzirom na najveću vrijednost intenziteta u a) cijelom b) niskofrekventnom IR području.



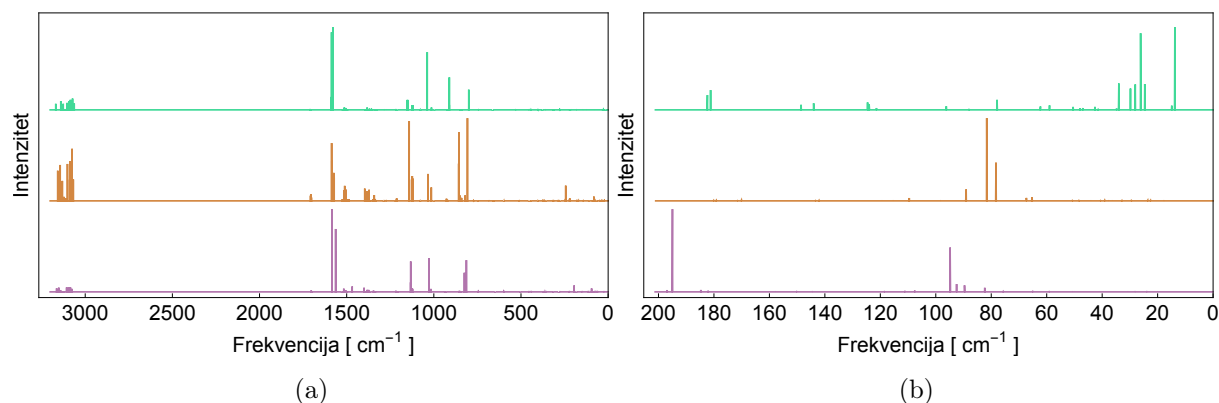


Slika 29: IR spektri  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  (■),  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  (■),  $(\text{ncs})_2\text{dabco}$  (■) i  $(\text{nhs})_2\text{dabco}$  (■) u plinskoj fazi izračunati na M062X/def2-TZVP razini teorije uz *counterpoise* korekciju BSSE. Krivulje su normalizirane s obzirom na najveću vrijednost intenziteta u a) cijelom b) niskofrekventnom IR području.

**Čvrsto stanje** Na osnovi frekvencijskih proračuna unutar ONIOM metode u zamrznutoj okolini izračunati su infracrveni spektri proučavanih spojeva uz harmoničku aproksimaciju (Sl. 30). Kao i u plinskoj fazi spektri su identični na gotovo cijelom IR području te se glavne razlike mogu uočiti u niskofrekventnom dijelu spektra ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ). Frekvencije iznad  $3000 \text{ cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju vodikovih veza na **dabco**-u, dok područje  $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$  obuhvaća niz vibracija deformacija perfluoriranih prstena halogebenzena, deformacije prstena **dabco**-a, istezanja C–F veza, istezanja C–Br odnosno C–I veza, savijanja C–H u/izvan ravnine i sl.

Dok su niskofrekventni dijelovi spektara  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  i  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  relativno slični,  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  pokazuje dodatne vibracije koji kolektivno odgovaraju maksimalnom udaljavanju **dabco**-a od donora XB što je konačna potvrda da  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  nije stabilan u pretpostavljenoj strukturi već je prisilno stabiliziran u zamrznutoj okolini (bez fizikalnog smisla).

Bitno je naglasiti da u izračunatim IR spektrima nisu vidljive fononske vibracije koje imaju značajan doprinos u kristalnim sustavima pa će se spektri razlikovati s obzirom na one dobivene eksperimentom. Eksperimentalni spektri izmjereni ATR-IR tehnikom (Sl. 42) ne obuhvaćaju područje niskofrekventnih vibracija u kojemu se nalaze glavne razlike između proučavanih spojeva te nisu osobito korisni za samo istraživanje, ali je bitno istaknuti da se kvalitativno slažu s izračunatim spektrima.



Slika 30: IR spektri  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  (■),  $(\text{brpfb})_2\text{dabco}$  (■) i  $(\text{clpfb})_2\text{dabco}$  (■) izračunati na M062X/def2-TZVP razini teorije u jednom sloju zamrznute okoline na PM7 razini teorije. Krivulje su normalizirane s obzirom na najveću vrijednost intenziteta u a) cijelom b) niskofrekventnom IR području.

## 6.9. Termokemijska analiza

Standardne entalpije, entropije i Gibbsove slobodne energije formiranja XB odnosno HB su izračunate iz particijskih funkcija idealnog plina uz Grimmeovu kvaziharmoničku korekciju entropije niskofrekventnih modova za sve proučavane spojeve u plinskoj fazi Tab. 25. Promjene entalpije su za sve spojeve su negativne i slijede iste trendove kao i energije interakcija trimera. No može se uočiti veliko smanjenje entropije jer prilikom formiranja trimera dolazi do redukcije translacijskih i rotacijskih stupnjeva slobode (3 monomera zajedno gube 9 translacijskih i 9 rotacijskih  $\rightarrow$  1 trimer dobiva 2 vibracijska, 3 translacijska i 3 rotacijska). Posljedično negativna promjena entropije teži u neku graničnu vrijednost (slabo ovisna o donoru) koja se za proučavane spojeve nalazi na intervalu  $-89,45 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  do  $-77,51 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  i u svim proučavanim spojevima osim  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  rezultira pozitivnim Gibbsovim energijama. Nastanak trimera je u plinskoj fazi endoterman proces osim u slučajevima kad je veza toliko jaka da njena entalpija ( $\Delta H^\circ \gtrsim 27 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) nadvladava gubitak entropije što je moguće samo kod najjačih donore XB, u suprotnom supramolekulski rotori u plinskoj fazi nisu termodinamički stabilni.

## 6.10. Rotacija u amfidinamičkim kokristalima

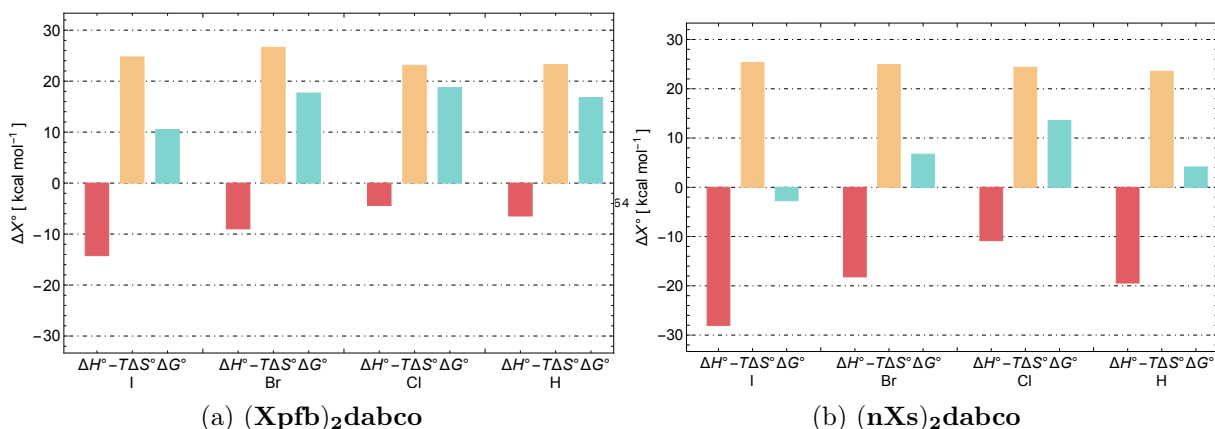
**Rotacijski potencijal** Rezultati jednodimenzionalne pretrage PES nad dijagonalnim elementima torzijskih kuteva ( $\phi_A = \phi_B$ ) koji odgovaraju rotaciji **dabco**-a prikazni su na Sl. 32.

Tablica 25: Termodinamičke veličine formiranja rotacijske osovine svih proučavanih spojeva u plinskoj fazi na sobnoj temperaturi  $T = 298,15\text{ K}$  i tlaku  $p = 1\text{ bar}$ . Frekvencijski račun proveden je na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.

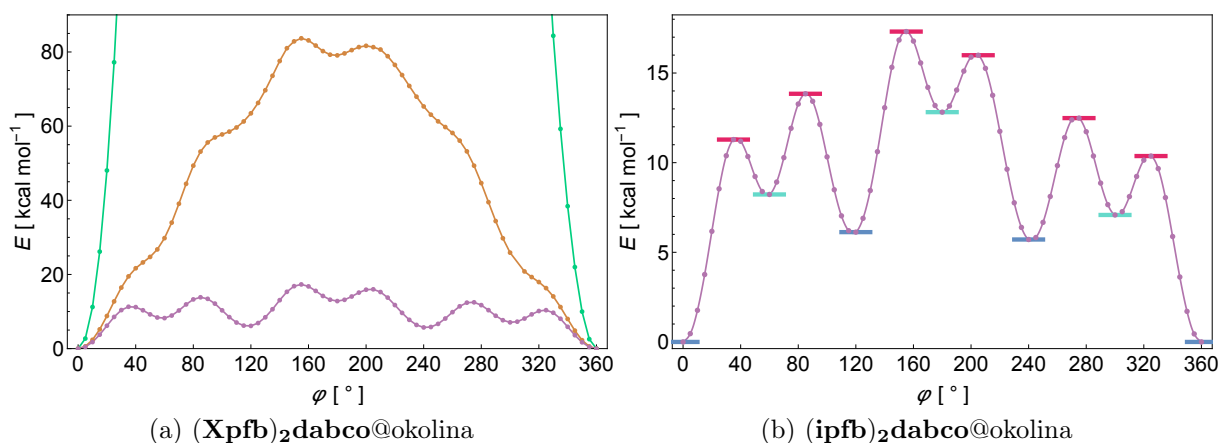
spoj	X	$\Delta U^\circ$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$^\dagger T\Delta S_{\text{QH}}^\circ$	$\Delta G^\circ$	$^\dagger \Delta G_{\text{QH}}^\circ$
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	I	-16,88	-14,23	-18,36	-24,75	4,13	10,52
	Br	-10,28	-8,98	-20,92	-26,65	11,95	17,67
	Cl	-6,83	-4,37	-15,71	-23,11	11,34	18,74
	H	-9,05	-6,45	-16,65	-23,25	10,20	16,80
(nXs) <sub>2</sub> dabco	I	-31,20	-28,02	-20,65	-25,30	-7,37	-2,72
	Br	-21,13	-18,18	-20,37	-24,90	2,19	6,72
	Cl	-12,93	-10,83	-19,11	-24,37	8,28	13,54
	H	-21,89	-19,43	-19,46	-23,56	0,03	4,13

$U^\circ$  predstavlja standardnu unutrašnju energiju,  $H^\circ$  entalpiju,  $S^\circ$  entropiju, a  $G^\circ$  Gibbsovu slobodnu energiju. Sve veličine navedene su u jedinicama  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Frekvencije su skalirane faktorom  $\zeta = 0,9871$ .<sup>62</sup>

<sup>†</sup> Indeksom QH označene su veličine korigirane za doprinose entropiji niskofrekventnih vibracija ( $< 100\text{ cm}^{-1}$ ) pomoću Grimmeove kvazi-harmoničke metode.<sup>9</sup>



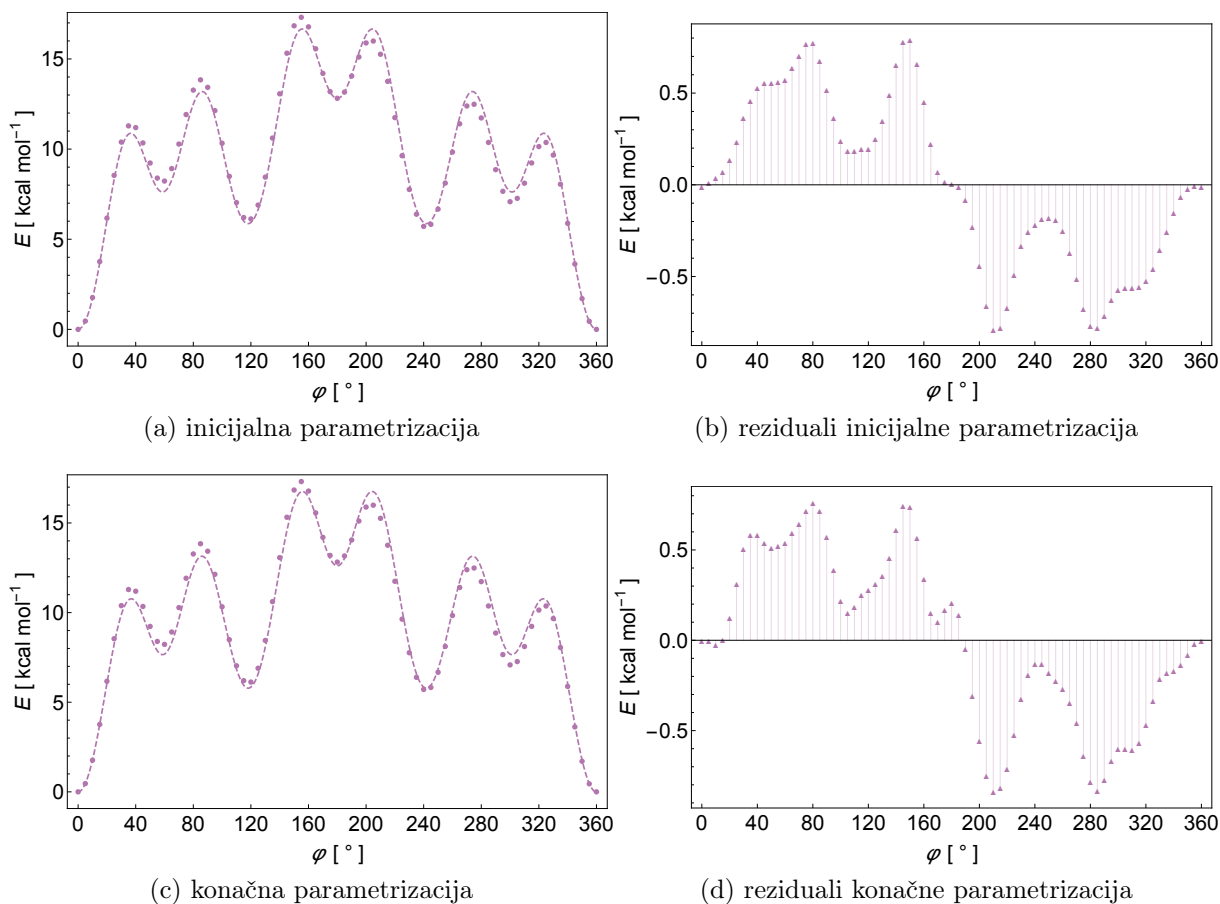
Slika 31: Termodinamičke veličine svih proučavanih spojeva u plinskoj fazi. Frekvencijski račun proveden je na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE. Izrazi za entropiju niskofrekventnih modova su korigirani preko Grimmeove kvazi-harmoničke metode.<sup>9</sup>.  $X = \{\text{I, Br, Cl, H}\}$



Slika 32: Rotacijski potencijal **dabco**-a u spojevima **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** (■), **(brpfb)<sub>2</sub>dabco** (■) i **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** (■) na M062X/def2-TZVP razini teorije u jednom sloju zamrznute okoline na PM7 razini teorije.

Očekivalo bi se će rotacijske barijere biti niže što je halogenska veza slabija pod uvjetom da pritom molekulsko pakiranje ne postaje gušće. Nažalost krivulje rotacijskog potencijala **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** odnosno **(brpfb)<sub>2</sub>dabco** pokazuju samo jedan minimum, u početnoj optimiziranoj strukturi, omeđen energijskim barijerama većim od  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$  odnosno  $1000 \text{ kcal mol}^{-1}$ . U slučaju **(brpfb)<sub>2</sub>dabco**-a nije moguće sa sigurnošću tvrditi da ne posjeduje amfidinamičke karakteristike s obzirom da okolina oko centralnog trimera nije relaksirana (što bi snizilo barijere). No činjenica da oba spoja ne kristaliziraju (niti pri niskim temperaturama) te da imaju male energije halogenskih veza u plinskoj fazi, upućuje na potencijalni izostanak formiranja rotacijskih osovina u čvrstom stanju. Nažalost svaka diskusija o navedenim spojevima i njihovoj potencijalnoj izomorfnosti s **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** je spekulativna dok se ne dobije kristalna struktura, stoga su proučavana samo rotacijska svojstva **(ipfb)<sub>2</sub>dabco**.

Osim što nije provedena opća relaksacije okoline u minimum koji odgovara kristalnoj strukturi, onemogućena je i relaksacija okoline uslijed rotacije **dabco**-a stoga su vrijednosti energija u svim točkama rotacijskog potencijala s obzirom na početni minimum također precijenjene. Kovalentni amfidinamički rotori koji posjeduju  $C_3$  os simetrije karakterizirani su rotacijskim potencijalom s trostruko degeneriranim minimumima u svakom od simetrijski ekvivalentnih rotamera na  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  i  $240^\circ$  pa se kod supramolekulskih rotora očekuje isti trend. Kod **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** mogu se uočiti tri niža minimuma te tri viša minimuma (u skaldu s eksperimentalnim mjerenjima *Catalano et al.*,<sup>7</sup>), no problem je što minimumi nisu izoenergijski. To je gotovo sigurno posljedica nerelaksirane okoline te je u ovom slučaju energijski profil precijenjen za *ca.*  $6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Usprkos tomu izračunata



Slika 33: Izračunate točke rotacijskog potencijala, parametrizirane krivulje i njihovi grafovi reziduala za trimer  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$ .

su rotacijska stanja u dobivenom potencijalu kako bi se stekao kvalitativan predložak za buduća istraživanja.

**Parametrizacija krivulje** Budući da poznavanje analitičkog izraza za potencijal pojednostavljuje rotacijski Hamiltonijan i osigurava periodičke granične uvijete, potencijal je parametriziran nelineranom regresijom krivuljom oblika

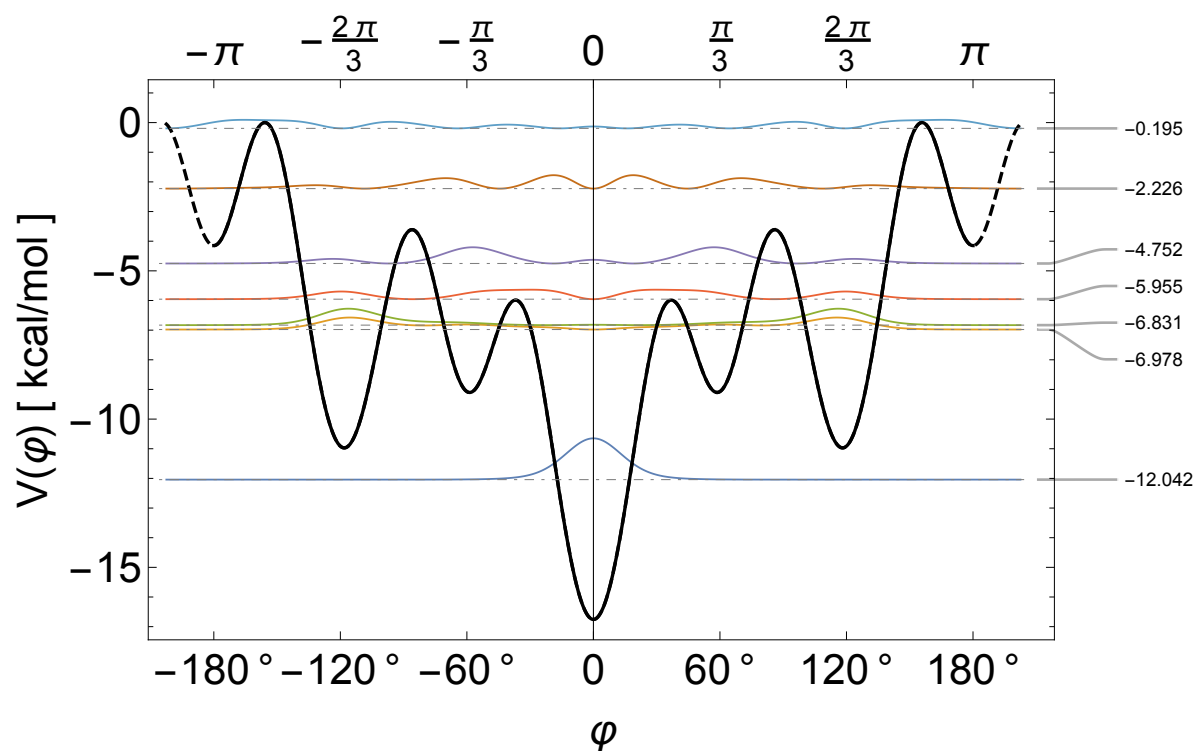
$$V(\varphi) \approx V_0 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{12} V_n (1 - \cos n\varphi). \quad (66)$$

Nad parametrima krivulje provedena je regresijska analiza na 95% razini statističke značajnosti ( $\alpha = 5\%$ ) i na osnovi Studentovog  $t$ -testa odbačeni su članovi u razvoju reda kosinusa koji nemaju statistički značajan utjecaj na model. Parametrizacije su ponovljene na analogan način bez odabečnih članova, a parametri krivulja prikazani su u Tab. 26.

Iz grafičkog prikaza reziduala (Sl. 33 b, d) očito je da su parovi stacionarnih točaka koji odgovaraju simetrijski ekvivalentnim položajima **dabco**-a u strukturi sistematski preci-

Tablica 26: Procjene parametara i regresijska analiza krivulje rotacijskog potencijala (**ipfb**)<sub>2</sub>**dabco**-a u jednom sloju okoline na 95% razini značajnosti ( $\alpha = 0.05$ ). U oba slučaja koeficijent korelacije iznosio je  $r^2 = 1,00$ .

	$V_i$	$\sigma(V_i)$	$t$ -statistik	$P$ -vrijednost
$V_0$	0.0	0.2	0.04	0.97
$V_1$	2.65	0.08	32.91	< 0.001
$V_2$	0.15	0.08	1.80	0.08
$V_3$	3.34	0.08	41.50	< 0.001
$V_4$	0.17	0.08	2.07	0.04
$V_5$	0.07	0.08	0.92	0.36
$V_6$	3.39	0.08	42.11	< 0.001
$V_7$	0.03	0.08	0.40	0.69
$V_8$	-0.03	0.08	-0.40	0.69
$V_9$	-0.36	0.08	-4.48	< 0.001
$V_{10}$	-0.01	0.08	-0.12	0.91
$V_{11}$	0.00	0.08	0.01	0.99
$V_{12}$	-0.05	0.08	-0.68	0.50
reparametrizacija				
$V_1$	2.65	0.07	36.97	< 0.001
$V_2$	0.15	0.07	2.07	0.04
$V_3$	3.35	0.07	46.61	< 0.001
$V_4$	0.17	0.07	2.36	0.02
$V_6$	3.40	0.07	47.29	< 0.001
$V_9$	-0.36	0.07	-4.98	< 0.001



Slika 34: Rotacijska stanja trimera  $(\text{ipfb})_2\text{dabco}$  u jednom sloju okoline izračunata za parametrizirani periodički potencijal (■) prema Tab. 26 na intervalu od  $[0, 2\pi]$ . Rotacijska stanja  $|\Phi(\varphi)|^2$  su normalizirana i prikazana na skali od  $0 - 10^3$  u različitim bojama.

jenjeni ili podcijenjeni s obzirom na izvorne podatke PES pretrage. Ipak parametrizacija je prihvatljiva s obzirom da je razbijanje degeneracije navedenih stacionarnih točaka daleko ispod praga točnosti DFT-a.

**Rotacijska stanja i energije** Rotacijska stanja i pripadajuće vlastite energije za parametrizirani potencijal izračunata su DVR metodom u vlastitoj implementaciji prema opisu u poglavlju *Teorijska pozadina* (Sl. 34). Apsolutne vrijednosti kvadrata valnih funkcija (na slici u različitim bojama) pomnoženi su s faktorom  $10^3$  i prikazane na istoj skali kao i potencijal.

**Aproksimacija krutog rotora** Osim ozbiljne pogreške u određivanju rotacijskog potencijala dodatni izvor pogreške je aproksimiranje rotacije **dabco**-a modelom krutog rotora. Glavni nedostatak aproksimacije krutog rotora je zanemrivanje sprezanja rotacijskog stupnja slobode s ostalim internim vibracijskim i rotacijskim normalnim modovima.<sup>66</sup> Pogreška je još ozbiljnija u čvrstom stanju u kojem postoji sprega stupnjeva slobode trimera s okolinom te su prisutni nelokalni doprinosi zbog kolektivnih vibracija (fonona), a budući da proučavane krutine sadrže mobilne rotore zasigurno postoje i kolektivne rotacije (libroni). Nažalost identifikacija spregnutih modova zahtjevala bi niz op-

timizacija<sup>viii</sup> u svakoj od stacionarnih točaka, nakon čega bi trebalo provesti relaksiranu pretragu po njihovoj multimenzionalnoj PES. Konačno bi pripadajuća kvantna stanja i energije bilo potrebno izračunati nekom efikasnijom aproksimativnom metodom budući da DVR metoda postaje računalno prezahtjevna nakon dodatka više od nekoliko stupnjeva slobode. Prema Ref.<sup>66,67</sup> pogreška uvedena aproksimacijom krutog rotora je neznatna u plinskoj fazi, no trenutno nije istraženo koliko je značajna u krutom stanju. Dodatni problematični aspekt aproksimacije predstavlja reducirani moment inercije ( $I_\varphi$ ) koji se u stvarnosti mijenja zajedno s rotacijskim kutem,<sup>66</sup> a u slučaju sprezanja rotacija i vibracija nije posve jasno kako i može li ga se uopće definirati.

## § 7. Zaključak

Sukladno s već poznatim svojstvima halogenskih veza, u oba skupa spojeva uočen je rast jakosti XB i rotacijskih osovina prema težim i polarizabilnijim halogenim atomima (Cl < Br < I) koji u okolini posjeduju jače elektron-odlvačeće skupine rezultirajući većom  $\sigma$ -šupljinom na halogenu. Svi spojevi s XB osim (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** formiranju linearne rotacijske osovine u trimerima, a torzijske barijere oko XB su ispod 0,1 kcal mol<sup>-1</sup>, odnosno rotacija je potpuno slobodna. SAPT metodom utvrđeno je da je dominantan doprinos stabiliziranju XB i HB u spramolekulskih rotorima elektrostatskog karaktera, dok je polarizacijski doprinos i prijenos naboja pristuan u većoj mjeri tek kod kompleksa s jodom. Od svih spojeva (**clpfb**)<sub>2</sub>**dabco** ima najslabiju energiju interakcije, zanemariv doprinos energiji prijenosa naboja i najmanju gustoću naboja u kritičnoj točki veze XB što je vjerojatno uzrok odstupanju. Iz analize geometrijskih, energijskih, orbitalnih i topoloških svojstava proučavanih spojeva nije pronađeno ništa što bi ukazivalo na nemogućnost formiranja supramolekulskih rotora sa slabijim halogenskim vezama, no da bi se osovina formirala zasigurno interakcija mora preći određeni prag jakosti kako bi privlačni disperzni doprinosi mogli nadvladati steričke repulzije.

Analogni spojevi s vodikovim vezama s druge strane pokazuju tendenciju ostvarivanja bliskih kontakata sa **dabcom** tipa F...H kontakte kod (**hpfb**)<sub>2</sub>**dabco** i O...H kod (**nhs**)<sub>2</sub>**dabco** što je potvrđeno QTAIM analizom. Izgledno je da će takvi spojevi prilikom kristalizacije biti gusto pakirani te neće moći doći slobodne rotacije **dabco**-a iz čega se može zaključiti da HB moraju biti izrazito jake i usmjerene da bi mogle činiti linearne (ispružene) rotacijske osovine.

---

<sup>viii</sup>U svakoj optimiziranoj geometriji uz to bi trebalo provesti i frekvencijski račun, dodatno uspoređujući cijeli postupak.



Svi proučavani spojevi osim **(nis)<sub>2</sub>dabco** u plinskoj fazi imaju pozitivne Gibbsove energije formiranja trimera i stoga nisu stabilni što je očekivano s obzirom da se prilikom formiranja rotacijske osovine gube translacijski i rotacijski stupnjevi slobode (iako ne potpuno budući da nevezne interakcije nisu toliko rigidne). Gubitak entropije raste s jakošću veze do neke krovne vrijednosti pa **(nis)<sub>2</sub>dabco** koji posjeduje izrazito veliku entalpiju XB nadvladava destabilizirajući efekt. Važno je istaknuti da u tekućem i čvrstom stanju dalekosežne disperzne interakcije značajno stabiliziraju spojeve pa njihova nestabilnost u plinskoj fazi nije zabrinjavajuća i ne znači nužno da proučavani supramolekulski rotori neće kristalizirati iz otopine. Dakako, što je veza koja čini rotacijsku osovinu slabija to je manja vjerojatnost da će disperzne interakcije nadvladati značajan gubitak entropije prilikom zamrzavanja većine translacijskih i rotacijskih stupnjeva slobode u čvrstom stanju. No kako kolektiv rotatora u amfidinamičkim kokristalima po definiciji posjeduje slobodne stupnjeve slobode izgledno je da će u usporedbi s konvencionalnim XB kompleksima ipak lakše kristalizirati.

Uspriko detaljnom istraživanju supramolekulskih rotora u plinskoj fazi, rezultati su u čvrstom stanju relativno oskudni. Na osnovni frekvencijskog računa identificiran je libracijski normalni mod na frekvenciji  $\nu = 2,3$  THz što je vrlo blisko eksperimentalno određenoj frekvenciji rotacije na  $T = 103$  K koja iznosi  $\nu = 2,4$  THz, no teško je utvrditi koliko je slaganje proizvoljno. Rotacijski potencijal je jedino određen za **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** uz vrlo grube aproksimacije. Ipak, oblik potencijala i simetrija u skladu je s prethodno publiciranim eksperimentalnim rezultatima. Kako bi se kvaliteta potencijala poboljšala potrebno je relaksirati okolinu tokom rotacije, no to bi bilo moguće isključivo uključivanjem okoline na DFT razini teorije budući da su semiempirijske metode neadekvatne.

Pretpostavka izomorfности spojeva u skupu **(Xpfb)<sub>2</sub>dabco** također nije opravdana te bi za ozbiljnu usporedbu među spojevima s XB rotacijskim osovinama trebalo iskristalizirati **(brpfb)<sub>2</sub>dabco** i **(clpfb)<sub>2</sub>dabco**. Nažalost jedino je uspješno iskristaliziran već poznati **(ipfb)<sub>2</sub>dabco** što dovodi u pitanje stabilnost kokristala supramolekulskih rotora sa slabim XB u čvrstom stanju. Spojevi u skupu **(nXs)<sub>2</sub>dabco** su naprotiv izrazito lako kristalizirali, no dobiveni kristali bili su nedovoljne kvalitete i veličine za SCXRD mjerenja, a dodatnu komplikaciju uvela je kratkovječnost produkata pri atmosferskim uvjetima (raspad se odvija unutar par sekundi za **(ncs)<sub>2</sub>dabco** do nekoliko dana za **(nis)<sub>2</sub>dabco**).

Također postoje naznake poput volumena i parametara ćelije te značajnog poklapanja PXRD difraktograma **(nis)<sub>2</sub>dabco** i **(nbs)<sub>2</sub>dabco** da su spojevi u skupu **(nXs)<sub>2</sub>dabco** izomorfni, nažalost spojevi su kristalizirali izrazito brzo te su relativno kratkovječni pri atmosferskim uvjetima stoga nije bilo moguće pripremiti kristale adekvatne veličine za

SCXRD mjerenja, no tome bi se moglo lako doskočiti uređajem veće rezolucije poput sinhrotrona. S obzirom da oba skupa spojeva imaju slične geometrije u plinskoj fazi, a prethodno objavljena struktura **(nbs)<sub>2</sub>dabco**-a s nerazlučenim alkilnim lancima na **dabco**-u ukazuje da je i **(nXs)<sub>2</sub>dabco** skup spojeva amfidinamičan i predstavlja supramolekulske rotore. No bitno je istaknuti da je dobivanje kristalnih struktura preduvjet za sva računalna istraživanja u čvrstom stanju.

Simulacije molekularne dinamike dale bi stvarni uvid u dinamiku rotacije supramolekulskih rotora u amfidinamičkim kokristalima praćenjem zastupljenosti pojedinih supramolekulskih rotamera u ovisnosti o rotacijskom kutu, a same zastupljenosti bi se mogle korelirati ih sa energijom sustava.

Buduća istraživanja svakako bi trebalo usmjeriti prema

1. kristalizaciji većeg broja supramolekulskih rotora sa različitim donorima XB i alternativnim ditopičnim akceptorima
2. periodičkim računima *ab initio* molekularne dinamike (AIMD) u čvrstom stanju
3. provođenju višedimenzijske PES pretrage na reprezentativnim strukturama generiranih u AIMD simulacijama radi rekonstrukcije rotacijskog potencijala
4. istraživanje termodinamičkih svojstava kolektivnih vibracija (fonona) i rotacija (librona) te njihovog sprezanja.

Iako je istraživanje provedeno isključivo sa **dabcom** kao akceptorom neveznih interakcija, izgledno je da su izvedeni zaključci primjenjivi i na nove potencijalne rotatore. Općenito, bilo koja ditopična Lewisova baza globularnog oblika može poslužiti kao rotirajuća komponenta u supramolekulskim rotorima, stoga bi se novi *rotatori* mogli pripremiti funkcionaliziranjem adamantana ( $T_d$ ), diamantana ( $D_{3d}$ ), kubana ( $O_h$ ) i sl., koji su već poznati kao *rotatori* u kovaletnim amfidinamičkim kristalima.<sup>6,14,17</sup>

## Literatura

1. Steven D. Karlen and Miguel A. Garcia-Garibay. *Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for Molecular Machines*, pages 179–227. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005. ISBN 978-3-540-32414-0. doi: 10.1007/128\_012. URL [https://doi.org/10.1007/128\\_012](https://doi.org/10.1007/128_012).
2. Nobel Foundation. The nobel prize in chemistry: for the design and synthesis of molecular machines., 2016. URL [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2016/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/).
3. Vincenzo Balzani, Alberto Credi, Francisco M. Raymo, and J. Fraser Stoddart. Artificial molecular machines. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(19):3348–3391, 2000. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20001002\)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20001002)39:19<3348::AID-ANIE3348>3.0.CO;2-X).
4. P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, and G. Resnati. Halogen bonding based recognition processes: a world parallel to hydrogen bonding. *Acc. Chem. Res.*, 38:386, 2005.
5. Gautam R. Desiraju. Crystal engineering: A holistic view. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(44):8342–8356, 2007. ISSN 1521-3773. doi: 10.1002/anie.200700534. URL <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700534>.
6. Cortnie S. Vogelsberg and Miguel A. Garcia-Garibay. Crystalline molecular machines: function, phase order, dimensionality, and composition. *Chem. Soc. Rev.*, 41:1892–1910, 2012. doi: 10.1039/C1CS15197E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15197E>.
7. Luca Catalano, Salvador Pérez-Estrada, Giancarlo Terraneo, Tullio Pilati, Giuseppe Resnati, Pierangelo Metrangolo, and Miguel A. Garcia-Garibay. Dynamic characterization of crystalline supramolecular rotors assembled through halogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 137(49):15386–15389, 2015. doi: 10.1021/jacs.5b10776. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.5b10776>. PMID: 26583701.
8. Krzysztof Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2):254–272,

2012. ISSN 1759-0884. doi: 10.1002/wcms.86. URL <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.86>.
9. Stefan Grimme. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory. *Chemistry – A European Journal*, 18(32):9955–9964, 2012. doi: 10.1002/chem.201200497. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201200497>.
10. A. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. The Theory of Intermolecular Forces. OUP Oxford, 2013. ISBN 9780199672394. URL <https://books.google.hr/books?id=y0He5Lpj71MC>.
11. Johannes Hoja, Anthony M. Reilly, and Alexandre Tkatchenko. First-principles modeling of molecular crystals: structures and stabilities, temperature and pressure. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 7(1):e1294–n/a, 2017. ISSN 1759-0884. doi: 10.1002/wcms.1294. URL <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1294>. e1294.
12. Sharmistha Datta and David J. W. Grant. Crystal structures of drugs: advances in determination, prediction and engineering. *Nat Rev Drug Discov*, 3(1):42–57, Jan 2004. ISSN 1474-1776. doi: 10.1038/nrd1280. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nrd1280>.
13. Aurora J. Cruz-Cabeza, Susan M. Reutzel-Edens, and Joel Bernstein. Facts and fictions about polymorphism. *Chem. Soc. Rev.*, 44:8619–8635, 2015. doi: 10.1039/C5CS00227C. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CS00227C>.
14. Steven D. Karlen, Horacio Reyes, R. E. Taylor, Saeed I. Khan, M. Frederick Hawthorne, and Miguel A. Garcia-Garibay. Symmetry and dynamics of molecular rotors in amphidynamic molecular crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(34):14973–14977, 2010. doi: 10.1073/pnas.1008213107. URL <http://www.pnas.org/content/107/34/14973.abstract>.
15. Tinh-Alfredo V. Khuong, Jose E. Nuñez, Carlos E. Godinez, and Miguel A. Garcia-Garibay. Crystalline molecular machines: A quest toward solid-state dynamics and function. *Accounts of Chemical Research*, 39(6):413–422, 2006. doi: 10.1021/ar0680217. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ar0680217>. PMID: 16784219.

16. Tinh-Alfredo V. Khuong, Gerardo Zepeda, Rebecca Ruiz, Saeed I. Khan, and Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular compasses and gyroscopes: Engineering molecular crystals with fast internal rotation. *Crystal Growth & Design*, 4(1):15–18, 2004. doi: 10.1021/cg034144b. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cg034144b>.
17. Luca Catalano and Pance Naumov. Exploiting rotational motion in molecular crystals. *CrystEngComm*, pages –, 2018. doi: 10.1039/C8CE00420J. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8CE00420J>.
18. Luca Catalano, Salvador Perez-Estrada, Hsin-Hua Wang, Anoklase J.-L. Aytou, Saeed I. Khan, Giancarlo Terraneo, Pierangelo Metrangolo, Stuart Brown, and Miguel A. Garcia-Garibay. Rotational dynamics of diazabicyclo[2.2.2]octane in isomorphous halogen-bonded co-crystals: Entropic and enthalpic effects. *Journal of the American Chemical Society*, 139(2):843–848, 2017. doi: 10.1021/jacs.6b10780. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b10780>. PMID: 27991779.
19. Michal H. Kolář and Pavel Hobza. Computer modeling of halogen bonds and other  $\sigma$ -hole interactions. *Chemical Reviews*, 116(9):5155–5187, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00560. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560>. PMID: 26840433.
20. V. V. Turovtsev, A. V. Belotserkovskii, and Yu. D. Orlov. Solution of a one-dimensional torsion schrödinger equation with a general periodic potential. *Optics and Spectroscopy*, 117(5):710–712, Nov 2014. ISSN 1562-6911. doi: 10.1134/S0030400X14090264. URL <https://doi.org/10.1134/S0030400X14090264>.
21. J Michael Hollas. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
22. Ljupčo Pejov, Manuela La Rosa, and Ljupčo Kocarev. Dynamics of the central phenylene ring torsional motion in halogenated phenylene ethynylene oligomers: A quantum-theoretical contribution to the study of conformational basis for single-molecule switching phenomena. *Chemical Physics*, 340(1):1 – 11, 2007. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.05.034>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010407002005>.
23. Peter Politzer, Jane S. Murray, and Timothy Clark. Halogen bonding and other [sigma]-hole interactions: a perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:11178–11189, 2013. doi: 10.1039/C3CP00054K. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP00054K>.

24. Gautam R. Desiraju, P. Shing Ho, Lars Kloo, Anthony C. Legon, Roberto Marquardt, Pierangelo Metrangolo, Peter Politzer, Giuseppe Resnati, and Kari Rissanen. Definition of the halogen bond (iupac recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8):1711–1713, 2013.
25. Gabriella Cavallo, Pierangelo Metrangolo, Roberto Milani, Tullio Pilati, Arri Primagi, Giuseppe Resnati, and Giancarlo Terraneo. The halogen bond. *Chemical Reviews*, 116(4):2478–2601, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00484. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>. PMID: 26812185.
26. Anthony C. Legon. Tetrel, pnictogen and chalcogen bonds identified in the gas phase before they had names: a systematic look at non-covalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:14884–14896, 2017. doi: 10.1039/C7CP02518A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP02518A>.
27. Elangannan Arunan, Gautam R. Desiraju, Roger A. Klein, Joanna Sadlej, Steve Scheiner, Ibon Alkorta, David C. Clary, Robert H. Crabtree, Joseph J. Dannenberg, and Pavel Hobza. Defining the hydrogen bond: An account (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(8):1619–1636, 2011.
28. Colin R. Groom, Ian J. Bruno, Matthew P. Lightfoot, and Suzanna C. Ward. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B*, 72(2):171–179, Apr 2016. doi: 10.1107/S2052520616003954. URL <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
29. Cyprien Lemouchi, Konstantinos Iliopoulos, Leokadiya Zorina, Sergey Simonov, Pawel Wzietek, Thomas Cauchy, Antonio Rodriguez-Forteza, Enric Canadell, Jiri Kaleta, Josef Michl, Denis Gindre, Michael Chrysos, and Patrick Batail. Crystalline arrays of pairs of molecular rotors: Correlated motion, rotational barriers, and space-inversion symmetry breaking due to conformational mutations. *Journal of the American Chemical Society*, 135(25):9366–9376, 2013. doi: 10.1021/ja4044517. URL <https://doi.org/10.1021/ja4044517>. PMID: 23725407.
30. Anton S. Nizovtsev, Maxim R. Ryzhikov, and Svetlana G. Kozlova. Structural flexibility of dabco. ab initio and dft benchmark study. *Chemical Physics Letters*, 667:87–90, 2017. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.042>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261416309319>.

31. Edward H. Crowston, Ana M. Lobo, Sundaresar Parbhakar, Henry S. Rzepa, and David J. Williams. X-ray and scf-mo model study of the complex formed between N-bromosuccinimide and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 276–278, 1984. doi: 10.1039/C39840000276. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39840000276>.
32. Vladimir Stilinović, Gordan Horvat, Tomica Hrenar, Vinko Nemec, and Dominik Cinčić. Halogen and hydrogen bonding between (n-halogeno)-succinimides and pyridine derivatives in solution, the solid state and in silico. *Chemistry – A European Journal*, 23(22):5244–5257, 2017. ISSN 1521-3765. doi: 10.1002/chem.201605686. URL <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201605686>.
33. A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1989. ISBN 9780486691862. URL <https://books.google.hr/books?id=6mV9gYzEkgIC>.
34. I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Pearson advanced chemistry series. Pearson, 2014. ISBN 9780321803450. URL <https://books.google.hr/books?id=dvyJMQEACAAJ>.
35. Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200904748/pdf>.
36. Krzysztof Szalewicz, Bogumił Jeziorski, and Stanisław Rybak. Perturbation theory calculations of intermolecular interaction energies. *International Journal of Quantum Chemistry*, 40(S18):23–36, 1991. ISSN 1097-461X. doi: 10.1002/qua.560400708. URL <http://dx.doi.org/10.1002/qua.560400708>.
37. Trent M. Parker, Lori A. Burns, Robert M. Parrish, Alden G. Ryno, and C. David Sherrill. Levels of symmetry adapted perturbation theory (sapt). i. efficiency and performance for interaction energies. *The Journal of Chemical Physics*, 140(9):094106, 2014. doi: 10.1063/1.4867135. URL <https://doi.org/10.1063/1.4867135>.
38. Anthony J. Stone and Alston J. Misquitta. Charge-transfer in symmetry-adapted perturbation theory. *Chemical Physics Letters*, 473(1):201 – 205, 2009. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.03.073>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261409003947>.

39. P. Shyam Vinod Kumar, V. Raghavendra, and V. Subramanian. Bader's theory of atoms in molecules (aim) and its applications to chemical bonding. *Journal of Chemical Sciences*, 128(10):1527–1536, Oct 2016. ISSN 0973-7103. doi: 10.1007/s12039-016-1172-3. URL <https://doi.org/10.1007/s12039-016-1172-3>.
40. Richard F. W. Bader. Bond paths are not chemical bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(38):10391–10396, 2009. doi: 10.1021/jp906341r. URL <https://doi.org/10.1021/jp906341r>. PMID: 19722600.
41. Shant Shahbazian. Why bond critical points are not “bond” critical points. *Chemistry – A European Journal*, 24(21):5401–5405, 2018. doi: 10.1002/chem.201705163. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201705163>.
42. Eric D. Glendening, Clark R. Landis, and Frank Weinhold. Natural bond orbital methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1): 1–42, 2012. ISSN 1759-0884. doi: 10.1002/wcms.51. URL <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.51>.
43. Anthony J. Stone. Natural bond orbitals and the nature of the hydrogen bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(7):1531–1534, 2017. doi: 10.1021/acs.jpca.6b12930. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b12930>. PMID: 28151685.
44. Allan L. L. East and Leo Radom. Ab initio statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies. *The Journal of Chemical Physics*, 106(16):6655–6674, 1997. doi: 10.1063/1.473958. URL <https://doi.org/10.1063/1.473958>.
45. Daniel T Colbert and William H Miller. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method. *The Journal of chemical physics*, 96(3):1982–1991, 1992.
46. CrysAlis. Ccd, 2003. URL <http://www.oxford-diffraction.com>. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon.
47. CrysAlis. Red, 2003. URL <http://www.oxford-diffraction.com>. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon.
48. George M. Sheldrick. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C*, 71(1):3–8, Jan 2015. doi: 10.1107/S2053229614024218. URL <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.



49. Louis J. Farrugia. *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4):837–838, Aug 1999. doi: 10.1107/S0021889899006020. URL <https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>.
50. Philips. X'pert plus, 1999. URL <http://philips.com>. Philips Analytical B. V., Netherlands.
51. Philips. X'pert data collector, 2001. URL <http://philips.com>. Philips Analytical B. V., Netherlands.
52. Wolfram Research Inc. Mathematica, 2017. URL <http://wolfram.com>. Champaign, IL.
53. PerkinElmer. Perkinelmer spectrum, 2014. URL <http://perkinelmer.com>. PerkinElmer Ltd, UK.
54. Sebastian Kozuch and Jan M. L. Martin. Halogen bonds: Benchmarks and theoretical analysis. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(4):1918–1931, 2013. doi: 10.1021/ct301064t. URL <https://doi.org/10.1021/ct301064t>. PMID: 26583543.
55. Yan Zhao and Donald G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1):215–241, May 2008. ISSN 1432-2234. doi: 10.1007/s00214-007-0310-x. URL <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
56. J. J. P. Stewart. Molecular orbital package (mopac), 2016. URL <http://openmopac.net>.
57. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith,

- R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian16, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
58. Lung Wa Chung, W. M. C. Sameera, Romain Ramozzi, Alister J. Page, Miho Hatanaka, Galina P. Petrova, Travis V. Harris, Xin Li, Zhuofeng Ke, Fengyi Liu, Hai-Bei Li, Lina Ding, and Keiji Morokuma. The oniom method and its applications. *Chemical Reviews*, 115(12):5678–5796, 2015. doi: 10.1021/cr5004419. URL <https://doi.org/10.1021/cr5004419>. PMID: 25853797.
59. Robert M. Parrish, Lori A. Burns, Daniel G. A. Smith, Andrew C. Simmonett, A. Eugene DePrince, Edward G. Hohenstein, Uğur Bozkaya, Alexander Yu. Sokolov, Roberto Di Remigio, Ryan M. Richard, Jérôme F. Gonthier, Andrew M. James, Harley R. McAlexander, Ashutosh Kumar, Masaaki Saitow, Xiao Wang, Benjamin P. Pritchard, Prakash Verma, Henry F. Schaefer, Konrad Patkowski, Rollin A. King, Edward F. Valeev, Francesco A. Evangelista, Justin M. Turney, T. Daniel Crawford, and C. David Sherrill. Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability, 2017. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00174>. PMID: 28489372.
60. Todd A. Keith. Aimall, 2017. URL <http://aim.tkgristmill.com>. TK Gristmill Software, Overland Park KS.
61. T. Hrenar. qcc, quantum chemistry code, 2018.
62. Manoj K. Kesharwani, Brina Brauer, and Jan M. L. Martin. Frequency and zero-point vibrational energy scale factors for double-hybrid density functionals (and other selected methods): Can anharmonic force fields be avoided? *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(9):1701–1714, 2015. doi: 10.1021/jp508422u. URL <https://doi.org/10.1021/jp508422u>. PMID: 25296165.
63. Kevin Mathivon, Roberto Linguerri, and Majdi Hochlaf. Systematic theoretical studies of the interaction of 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane (dabco) with rare gases. *The Journal of Chemical Physics*, 139(16):164306, 2013. doi: 10.1063/1.4826449. URL <https://doi.org/10.1063/1.4826449>.
64. E Espinosa, E Molins, and C Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics*

- Letters*, 285(3):170 – 173, 1998. ISSN 0009-2614. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261498000360>.
65. M. A. Blanco, A. Martin Pendas, and E. Francisco. Interacting quantum atoms: A correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(6):1096–1109, 2005. doi: 10.1021/ct0501093. URL <https://doi.org/10.1021/ct0501093>. PMID: 26631653.
66. Jim Pfaendtner, Xinrui Yu, and Linda J. Broadbelt. The 1-d hindered rotor approximation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 118(5):881, Jul 2007. ISSN 1432-2234. doi: 10.1007/s00214-007-0376-5. URL <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0376-5>.
67. Ctirad Červinka, Michal Fulem, Vojtěch Štejfa, and Květoslav Růžička. Analysis of uncertainty in the calculation of ideal-gas thermodynamic properties using the one-dimensional hindered rotor (1-dhr) model. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(1):445–455, 2017. doi: 10.1021/acs.jced.6b00757. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00757>.

## Popis kratica i oznaka

- PES hiperploha potencijalne energije (engl. *potential energy surface*)
- SCF samousklađenost polja (engl. *self consistent field*)
- ESP elektrostatski potencijal (engl. *electrostatic potential*)
- BSSE pogreška superpozicije osnovnog skupa (engl. *basis set superposition error*)
- ECP efektivni potencijal jezgre (engl. *effective core potential*)
- DFT teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*)
- SAPT simetrijski adaptirana perturbacijska teorija (engl. *Symmetry-Adapted Perturbation Theory*)
- NPA prirodna populacijska analiza (engl. *Natural Population Analysis*)
- NBO prirodna vezna orbitala, (engl. *natural bond orbital*)
- QTAIM kvantna teorija atoma u molekulama, (engl. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*)
- MO molekulska orbitala (engl. *molecule orbital*)
- DVR metode diskretne reprezentacije varijabli (engl. *Discrete Variable Representation*)
- ONIOM metoda integriranih molekulskih orbitala i molekulske mehanike na  $N$ -razina (engl. *Our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*)
- CP kritična točka (engl. *critical point*)
- NCP kritična točka nuklearnog atraktora (engl. *nuclear attractor critical point*)
- BCP kritična točka veze (engl. *bond critical point*)
- RCP kritična točka prstena (engl. *ring critical point*)
- CCP kritična točka kaveza (engl. *cage critical point*)
- LCP linijska kritična točka (engl. *line critical point*)
- DI QTAIM delokalizacijski indeks između dva atoma (engl. *delocalisation index*)
- HO harmonički oscilator (engl. *harmonic oscillator*)
- XB halogenska veza (engl. *halogen bond*)
- HB vodikova veza (engl. *hydrogen bond*)
- DSC razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry*)
- IR infracrvena spektroskopija, (engl. *infrared spectroscopy*)
- PXRD Difrakcija X-zraka na polikristalnom uzorku (engl. *Powder X-ray Diffraction*)
- SCXRD Difrakcija X-zraka na monokristalnom uzorku (engl. *Singel-crystal X-ray Diffraction*)
- CSD Cambridgeova strukturna baza podataka (engl. *Cambridge structural database*)

## Kartice kemijskih spojeva

<b>dabco</b> diazabiciklo[2.2.2]oktan.....	2
<b>ncs</b> <i>N</i> -klorosukcinimid.....	2
<b>nbs</b> <i>N</i> -bromosukcinimid.....	2
<b>nis</b> <i>N</i> -jodsukcinimid.....	2
<b>nhs</b> sukcinimid.....	2
<b>clpfb</b> klorpentafluorbenzen.....	2
<b>brpfb</b> brompentafluorbenzen.....	2
<b>ipfb</b> jodpentafluorbenzen.....	2
<b>hpfb</b> pentafluorbenzen.....	2
<b>(ncs)<sub>2</sub>dabco</b> di( <i>N</i> -klorosukcinimid)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(nbs)<sub>2</sub>dabco</b> di( <i>N</i> -bromosukcinimid)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(nis)<sub>2</sub>dabco</b> di( <i>N</i> -jodsukcinimid)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(nhs)<sub>2</sub>dabco</b> di(sukcinimid)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(clpfb)<sub>2</sub>dabco</b> di(klorpentafluorbenzen)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(brpfb)<sub>2</sub>dabco</b> di(brompentafluorbenzen)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(ipfb)<sub>2</sub>dabco</b> di(jodpentafluorbenzen)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(hpfb)<sub>2</sub>dabco</b> di(pentafluorbenzen)diazabiciklo[2.2.2]oktan	
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b> X je Cl, Br, I ili H	
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b> X je Cl, Br, I ili H	

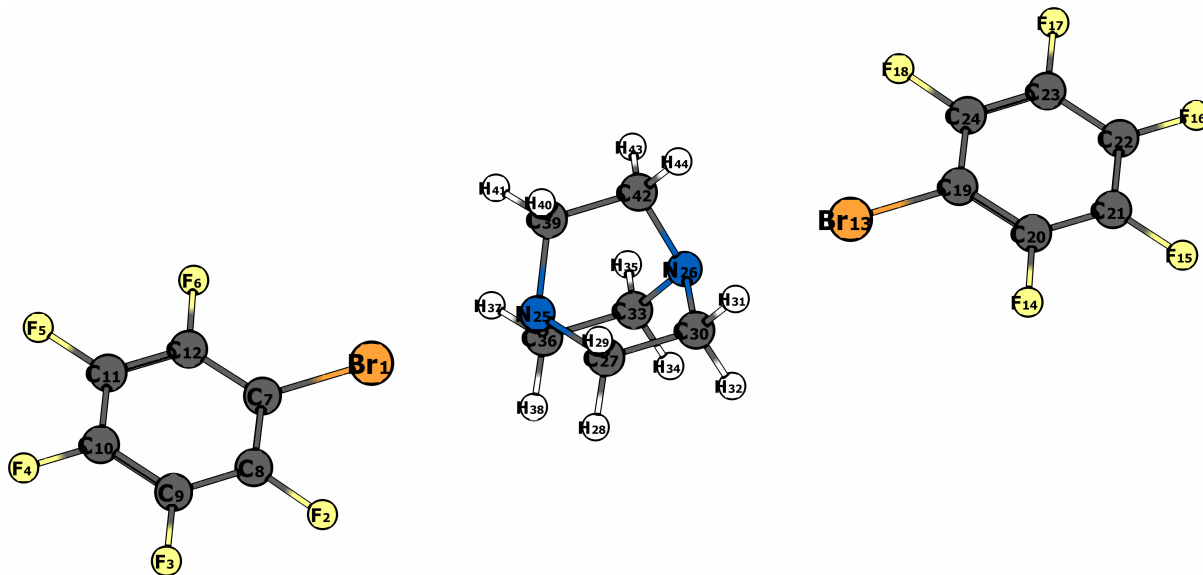
## § A. Prilog

### A.1. Fizikalne konstante i faktori pretvorbe

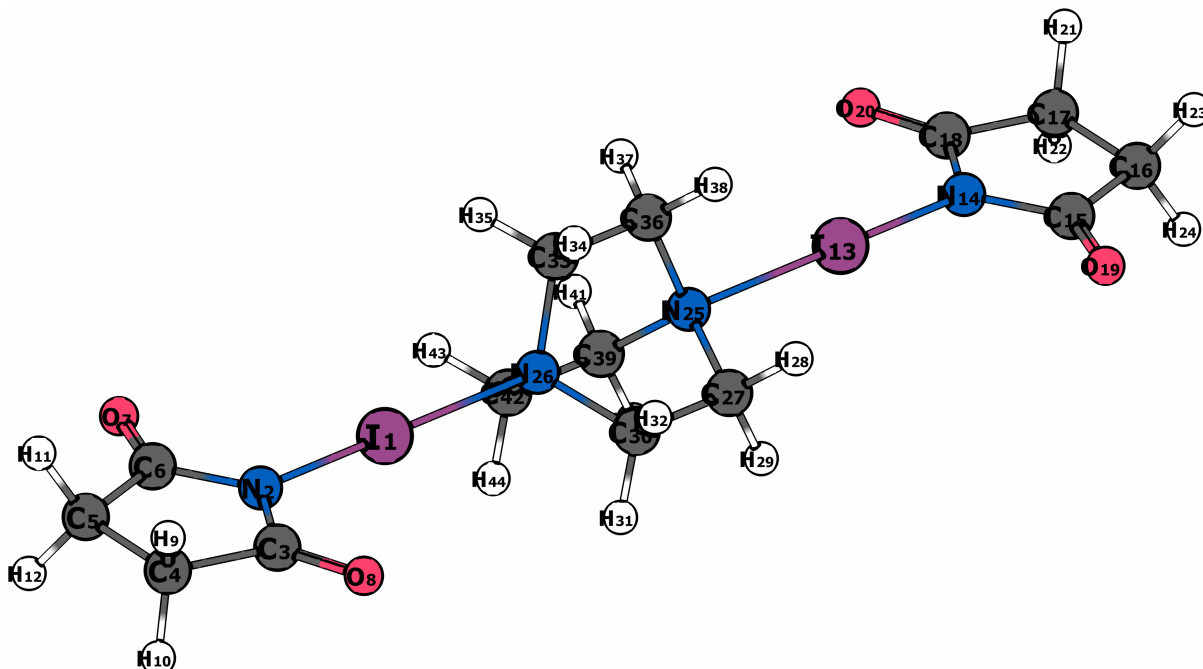
simbol	vrijednost	jedinica	fizikalna veličina
$c$	299792458	$\text{m s}^{-1}$	brzina svjetlosti u vakuumu
$h$	$6.626070040(81) \cdot 10^{-34}$	J s	Planckova konstanta
$\hbar$	$1.054571800(13) \cdot 10^{-34}$	J s	reducirana Planckova konstanta, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
$e$	$1.6021766208(98) \cdot 10^{-19}$	C	elementarni naboj
$N_A$	$6.022140857(74) \cdot 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadrov broj
$k_B$	$1.38064852(79) \cdot 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$	Boltzmannova konstanta
$R$	8.314 4598(48)	J/Kmol	molarna plinska konstanta
$u$	$1.660539040(20) \cdot 10^{-27}$	kg	unificirana jedinica mase, $m(^{12}\text{C})$
$m_e$	$9.10938356(11) \cdot 10^{-31}$	kg	masa elektrona
$\epsilon_0$	$8.854187817... \cdot 10^{-12}$	F/m	električna permitivnost vakuuma
$a_0$	$0.52917721067(12) \cdot 10^{-10}$	m	Bohrov radius, $\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$
$E_h$	$4.359744650(54) \cdot 10^{-18}$	J	Hartree, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$
Ry	$2.179872325(27) \cdot 10^{-18}$	J	Rydberg, $\frac{1}{2} E_h$
$\text{kcal mol}^{-1}$	4.1840	$\text{kJ mol}^{-1}$	termokemijska kilokalorija, $\text{kcal mol}^{-1} = \frac{1}{627.5095} E_h$

## A.2. Redni brojevi atoma

U svim računalnim istraživanja korištena je konzistentna konvencija označavanja atoma u proučavanim spojevima s rednim brojeva prikazanim na slikama Sl. 35 i Sl. 36.

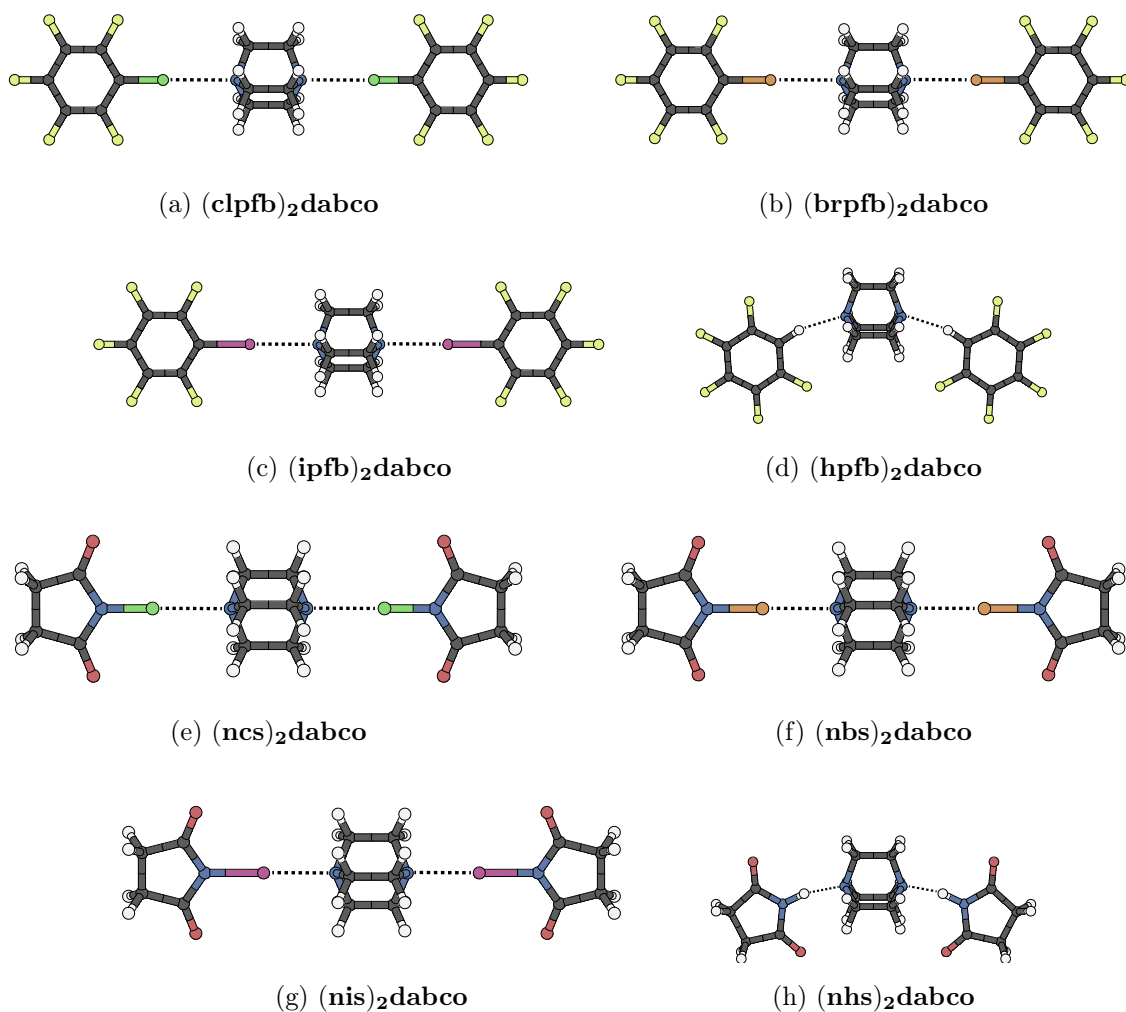


Slika 35: Redni brojevi atoma u spojevima  $(ipfb)_2dabco$ ,  $(brpfb)_2dabco$ ,  $(clpfb)_2dabco$  i  $(hpfb)_2dabco$ .



Slika 36: Redni brojevi atoma u spojevima  $(nis)_2dabco$ ,  $(nbs)_2dabco$ ,  $(ncs)_2dabco$  i  $(nhs)_2dabco$ .

## A.3. Preostale optimizirane strukture



Slika 37: Parcijalno optimizirane strukture  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-d) i  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  (e-h) u plinskoj fazi na M062X/def2-TZVP razini teorije uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze.  $\{X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}\}$ .



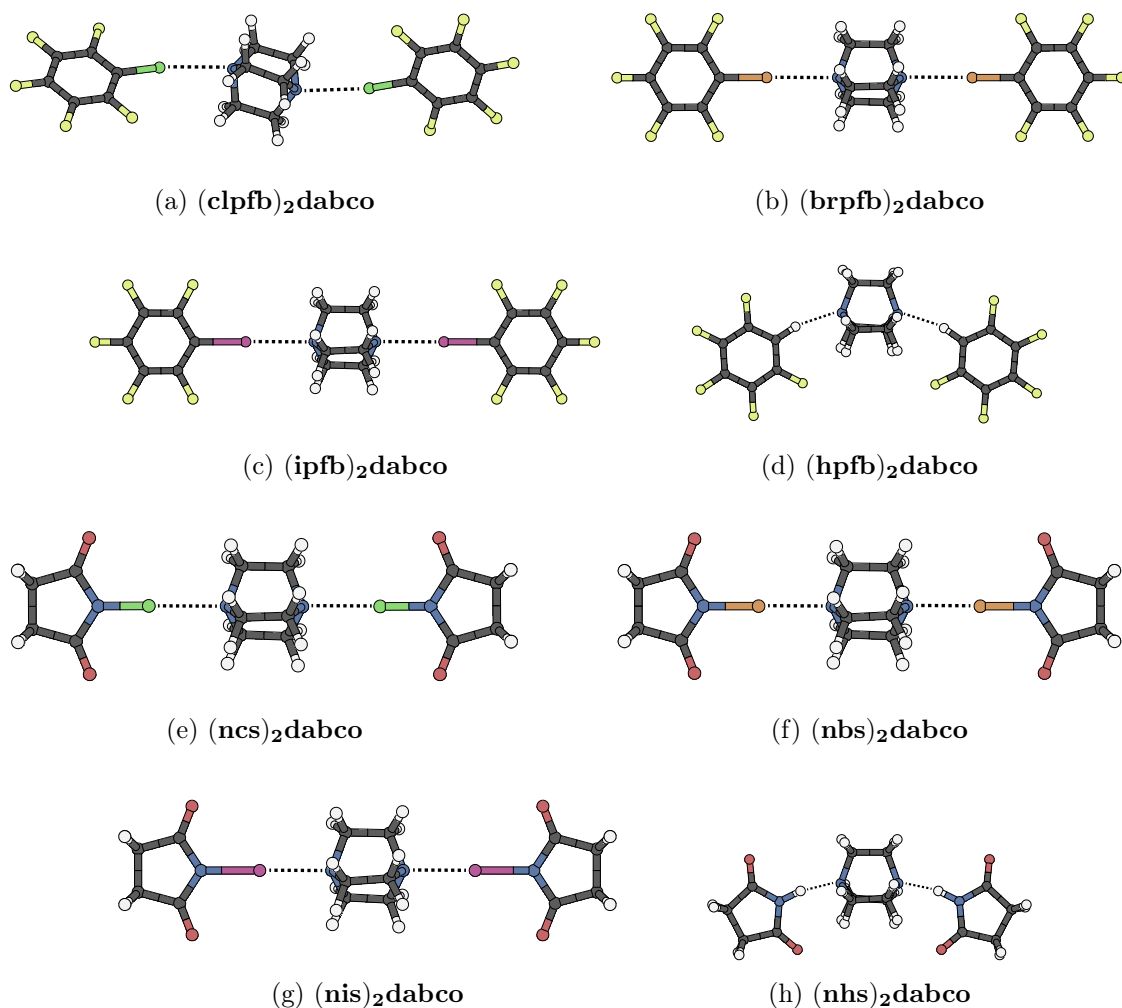
Tablica 27: Geometrijski parametri parcijalno optimiziranih<sup>†</sup> struktura proučavanih spojeva na M062X/def2-TZVP razini teorije uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2,83	2,83	179,98	179,98	109,55	109,55	44,92	135,10	2,10	2,10
	Br	2,86	2,86	179,99	179,99	109,69	109,69	44,88	135,13	1,88	1,88
	Cl	2,87	2,87	179,98	179,98	109,77	109,77	44,91	135,09	1,71	1,71
	H	2,22	2,22	163,06	163,06	102,51	102,51	44,10	135,82	1,09	1,09
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2,55	2,55	179,98	179,98	109,50	109,50	135,34	44,69	2,08	2,08
	Br	2,51	2,51	179,99	179,99	109,41	109,41	135,20	44,81	1,87	1,87
	Cl	2,61	2,61	179,86	179,86	109,60	109,60	134,88	45,14	1,69	1,69
	H	1,82	1,82	164,69	164,69	104,14	104,14	137,95	42,03	1,04	1,04

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ),

Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru.

<sup>†</sup> Strukture nisu u pravom minimumu već svaka sadrži imaginarnu frekvenciju koja odgovara defomraciji **dabco**-a, tj. izvijanju etilnih mostova. Struktura **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** također sadrži imaginarnu frekvenciju koje odgovaraju izvijanju iz ravnine prstena i odstupanje XB od linearosti.



Slika 38: Optimizirane strukture  $(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$  (a-d) i  $(\text{nXs})_2\text{dabco}$  (e-h) u plinskoj fazi na M062X/def2-TZVP razini teorije. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze.  $\{X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}\}$ .

Tablica 28: Geometrijski parametri optimiziranih struktura proučavanih spojeva na M062X/def2-TZVP razini teorije..

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
$(\text{Xpfb})_2\text{dabco}$	I	2,82	2,82	179,98	179,94	109,65	109,53	46,56	136,82	2,10	2,10	4,59	4,59	4,59
	Br	2,86	2,86	179,88	179,84	109,82	109,34	45,94	136,23	1,88	1,88	3,08	3,09	3,09
	Cl	2,90	2,89	169,90	170,58	97,65	130,18	357,23	54,43	1,71	1,71	-4,90	-5,00	-4,90
	H	2,23	2,22	162,11	163,28	104,31	100,76	47,73	141,11	1,09	1,09	5,42	5,43	5,40
$(\text{nXs})_2\text{dabco}$	I	2,55	2,55	179,96	179,92	109,58	109,73	138,48	46,64	2,08	2,08	7,50	7,48	7,50
	Br	2,51	2,51	179,94	179,93	109,39	109,58	137,21	46,44	1,87	1,87	5,34	5,33	5,34
	Cl	2,61	2,61	179,70	179,65	109,31	110,11	136,54	46,06	1,69	1,69	4,11	4,11	4,12
	H	1,82	1,82	164,43	164,43	104,76	103,62	135,72	39,65	1,04	1,04	7,79	7,74	7,79

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ).

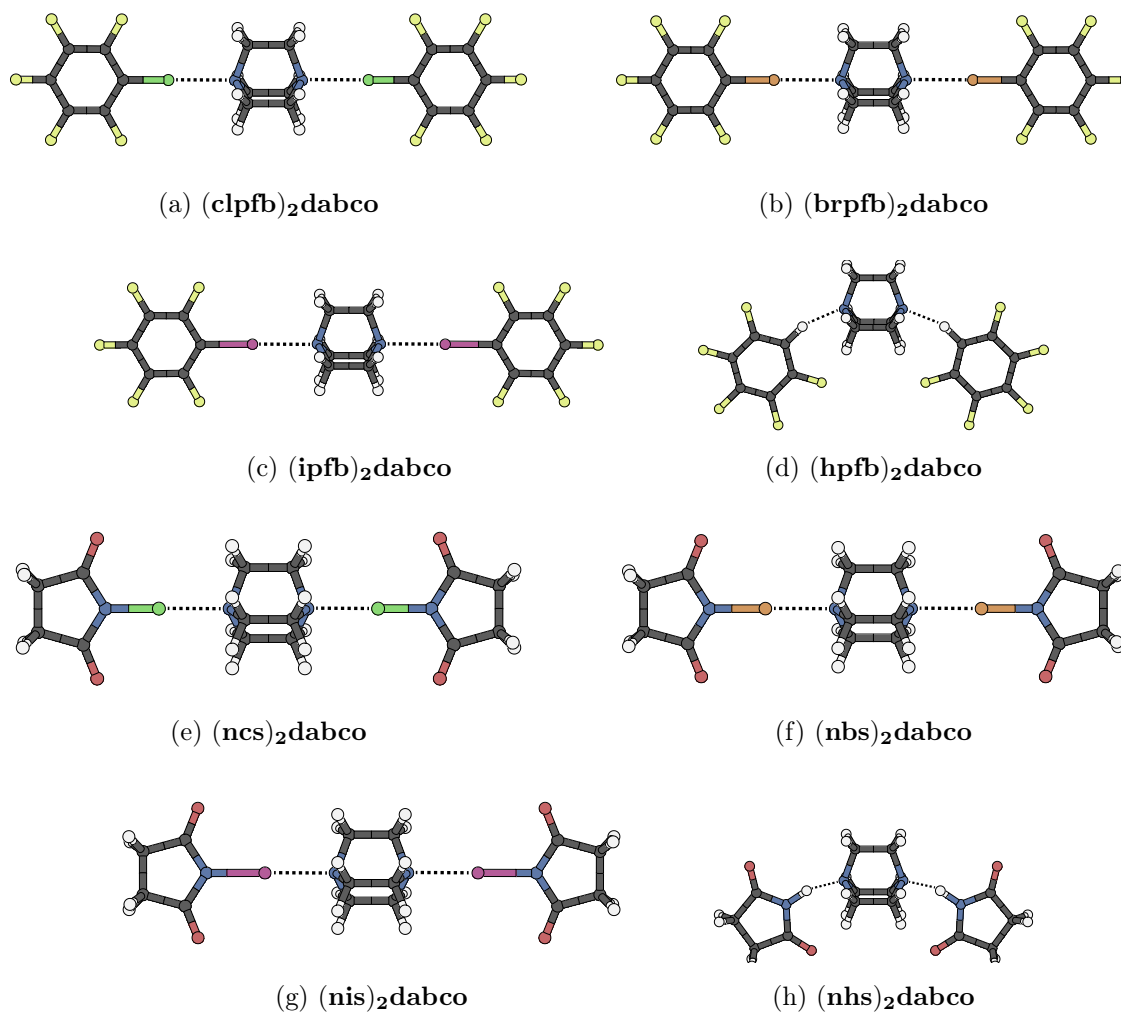
Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru, a  $\delta$  kut između vektora koji prolaze kroz ugljikove atome etilnih mostova **dabco**-a.

Tablica 29: Geometrijski parametri optimiziranih struktura proučavanih spojeva na M062X/MidiX razini teorije.

spoj	X	$d_A$	$d_B$	$\vartheta_A$	$\vartheta_B$	$\eta_A$	$\eta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$\ell_A$	$\ell_B$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2.66	2.66	179.97	179.97	109.52	109.52	-120.22	-59.78	2.11	2.11	0.00	0.00	0.00
	Br	2.66	2.66	179.98	179.98	109.72	109.72	-120.18	-59.82	1.89	1.89	0.00	0.00	0.00
	Cl	2.58	2.58	179.98	179.98	110.37	110.37	60.18	119.88	1.75	1.75	0.00	0.00	0.00
	H	2.03	2.03	158.45	158.45	97.58	97.58	-143.25	-36.75	1.10	1.10	0.00	0.00	0.00
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	2.49	2.49	179.89	179.90	109.78	109.77	139.32	49.78	2.07	2.07	-0.04	-0.04	-0.04
	Br	2.39	2.39	179.98	179.99	109.43	109.42	132.43	42.23	1.89	1.89	0.04	0.04	0.04
	Cl	2.34	2.34	179.99	179.99	109.47	109.44	131.82	41.54	1.76	1.76	0.02	0.02	0.03
	H	1.69	1.69	161.42	161.42	101.41	101.41	139.53	40.40	1.08	1.08	0.00	0.00	0.00

Udaljenosti  $\{d\}$ ,  $\{\ell\}$  su u Ångströmima (Å), dok su kutevi  $\{\vartheta\}$ ,  $\{\eta\}$ ,  $\{\delta\}$  i torzijski kutevi  $\{\phi\}$  u stupnjevima ( $^\circ$ ).

Oznake obojanih parametara prikazani su na slici Sl. 7, dok  $\ell$  predstavlja duljinu C–X odnosno N–X kovalentne veze na pojedinom donoru, a  $\delta$  kut između vektora koji prolaze kroz ugljikove atome etilnih mostova **dabco**-a.



Slika 39: Optimizirane strukture **(Xpfb)<sub>2</sub>dabco** (a-d) i **(nXs)<sub>2</sub>dabco** (e-h) u plinskoj fazi na M062X/MidiX razini teorije. Iscrtkanom linijom označene su halogenske odnosno vodikove veze.  $\{X = \text{Cl, Br, I, H}\}$ .

## A.4. Tablice energija

Tablica 30: Energije rotacijskih osovina i prosječne energije halogenskih veza svih proučavanih spojeva izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije uz narinutu simetriju u  $C_s$  točkinoj grupi .

spoj	X	$E_{os}$	$\overline{E}_{XB}$	$N_{imag}$	$\nu_{imag}$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-17,18	-8,59	1	-29,75
	Br	-10,91	-5,45	1	-19,99
	Cl	-7,24	-3,62	3	-20,69, -16,57, -3,92
	H	-9,74	-4,87	3	-14,48, -8,00, -2,91
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-29,89	-14,95	1	-48,19
	Br	-20,38	-10,19	1	-35,06
	Cl	-13,19	-6,59	1	-25,56
	H	-21,19	-10,59	1	-27,10

$E_{os}$  je energija rotacijske osovine,  $\overline{E}_{XB} = E_{os}/2$  je prosječna energija halogenske odnosno vodikove veze,  $N_{imag}$  je broj imaginarnih frekvencija, a  $\nu_{imag}$  su njihovi iznosi. Sve energijske veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>, a frekvencije u cm<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> Energije su izračunate na strukturama optimiziranim uz narinutu simetriju  $C_s$  točkine grupe i stoga nisu u pravom minimumu, no razlike u energijama veza nisu značajne ( $< 0,5$  kcal mol<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Najveća imaginarna frekvencija u svim spojevima odgovara razbijanju simetrije **dabco**-a, a eventualne preostale frekvencije su malog iznosa ( $\sim 5$  cm<sup>-1</sup>) i odgovaraju malom odstupanju halogenske veze od linearnosti. Iznimka su **(clpfb)<sub>2</sub>dabco** i **(hpfb)<sub>2</sub>dabco** u kojem je odstupanje značajno i dolazi do izvijanja donora XB/HB iz ravnine prstena.

Tablica 31: Energije rotacijskih osovina i prosječne energije halogenskih veza svih proučavanih spojeva izračunate na M062X/def2-TZVP razini teorije.<sup>a</sup>

spoj	X	$E_{os}$	$\overline{E}_{XB}$
<b>(Xpfb)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-17,18	-8,59
	Br	-10,91	-5,45
	Cl	-7,94	-3,97
	H	-9,75	-4,87
<b>(nXs)<sub>2</sub>dabco</b>	I	-29,92	-14,96
	Br	-20,39	-10,20
	Cl	-13,19	-6,60
	H	-21,22	-10,61

$E_{os}$  je energija rotacijske osovine,  $\overline{E}_{XB} = E_{os}/2$  je prosječna energija halogenske odnosno vodikove veze. Sve veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup> Sve strukture nalaze se u pravim minimumima što je potvrđeno izostankom imaginarnih frekvencija u frekvencijskim proračunima.

Tablica 32: Energije rotacijskih osovina i prosječne energije halogenskih veza svih proučavanih spojeva s XB izračunate na  $\omega$ B97XD/(aug-)cc-pVTZ razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.<sup>a</sup>

spoj	X	$E_{\text{os}}^{\text{CP}}$	$\overline{E}_{\text{XB}}^{\text{CP}}$
	I	-18.35	-9.18
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	Br	-12.91	-6.46
	Cl	-7.39	-3.70
	I	-29.75	-14.88
(nXs) <sub>2</sub> dabco	Br	-23.02	-11.51
	Cl	-13.15	-6.58

$E_{\text{os}}$  je energija rotacijske osovine,  $\overline{E}_{\text{XB}} = E_{\text{os}}/2$  je prosječna energija halogenske odnosno vodikove veze. Sve veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>. Oznaka CP predstavlja counterpoise korekciju BSSE. Dodatne osnovne funkcije (aug) postavljene su isključivo na dušikove atome na dabco-u.

## A.5. SAPT0 rezultati

Tablica 33: SAPT0 dekompozicija energijskih doprinosa interakcijskim energijama proučavanih spojeva.  $X = \{I, Br, Cl, H\}$ 

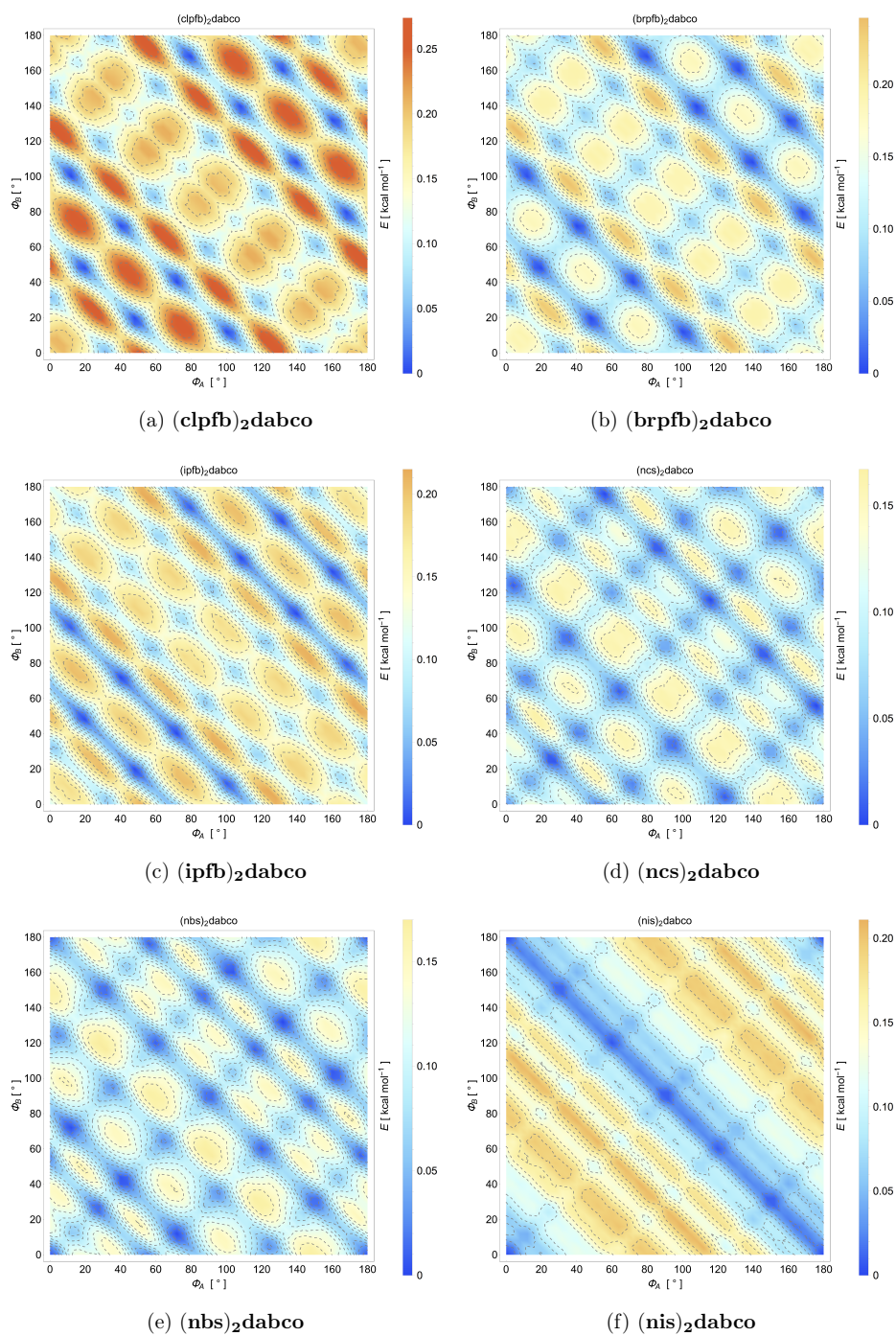
spoj	X	interakcija <sup>a</sup>	$E_{elst}$	$E_{rep}$	$E_{pol}$	$E_{disp}$	$\delta_{HF}$	$E_{CT}$	$E_{tot}$
(Xpfb) <sub>2</sub> dabco	I	D-AD	-15,99	20,68	-6,49	-8,90	-1,80	<sup>b</sup>	-10,71
		DA-D	-16,01	20,71	-6,50	-8,91	-1,80	<sup>b</sup>	-10,71
		D-A-D	-32,92	41,55	-13,05	-17,78	-4,42	<sup>b</sup>	-22,20
	Br	D-AD	-10,53	13,33	-3,22	-5,92	-0,42	-0,65	-6,34
		DA-D	-10,53	13,33	-3,22	-5,92	-0,42	-0,65	-6,34
		D-A-D	-21,17	26,80	-6,69	-11,81	-1,07	-1,36	-12,88
	Cl	D-AD	-5,96	8,33	-1,77	-4,72	0,60	-0,21	-4,12
		DA-D	-5,97	8,36	-1,78	-4,73	0,61	-0,21	-4,12
		D-A-D	-12,00	16,71	-3,57	-9,42	1,15	-0,43	-8,28
	H	D-AD	-6,92	7,97	-2,15	-4,66	-1,11	-0,22	-5,77
		DA-D	-6,92	7,95	-2,15	-4,66	-1,11	-0,22	-5,77
		D-A-D	-14,41	16,01	-4,28	-9,28	-2,68	-0,48	-11,95
(nXs) <sub>2</sub> dabco	I	D-AD	-31,66	42,21	-16,97	-13,55	-6,42	<sup>b</sup>	-19,97
		DA-D	-31,66	42,20	-16,97	-13,55	-6,42	<sup>b</sup>	-19,97
		D-A-D	-65,42	84,75	-34,15	-27,06	-14,82	<sup>b</sup>	-41,88
	Br	D-AD	-27,41	36,85	-12,00	-10,33	-2,56	-3,34	-12,90
		DA-D	-27,40	36,83	-11,99	-10,33	-2,56	-3,34	-12,89
		D-A-D	-55,58	74,11	-24,42	-20,61	-5,90	-7,12	-26,51
	Cl	D-AD	-14,30	19,30	-5,71	-6,74	-0,71	-0,86	-7,45
		DA-D	-14,30	19,31	-5,71	-6,75	-0,71	-0,86	-7,45
		D-A-D	-28,82	38,66	-11,49	-13,46	-1,64	-1,77	-15,10
	H	D-AD	-19,30	22,34	-8,34	-7,69	-5,30	-1,26	-13,00
		DA-D	-19,30	22,34	-8,34	-7,69	-5,30	-1,26	-13,00
		D-A-D	-39,47	44,77	-16,83	-15,35	-11,53	-2,57	-26,89

$E_{elst}$  je elektrostatski,  $E_{rep}$  izmjensko-repulzivni,  $E_{pol}$  polarizacijski (indukcijski), a  $E_{disp}$  disperzni doprinos energiji interakcije  $E_{int}$ .  $\delta_{HF}$  je Hartree-Fockova korekcija za polarizaciju višeg reda, a  $E_{CT}$  je energija prijenosa naboja. Sve veličine su u jedinicama kcal mol<sup>-1</sup>,

<sup>a</sup> D-A-D odnosi se na interakciji koja odgovara rotacijskoj osovini, dok su D-AD i DA-D interakcijske energije halogenske ili vodikove veze na pojedinoj grupi, D označava donor veze, a A akceptor, tj, **dabco**, dok je s crticom naznačena veza za koju su raščlanjeni energijski doprinosi.

<sup>b</sup> Zbog korištenja efektvinog potencijala jezgre (ECP) izračun energije prijenosa naboja nije moguć za spojeve s jodom,

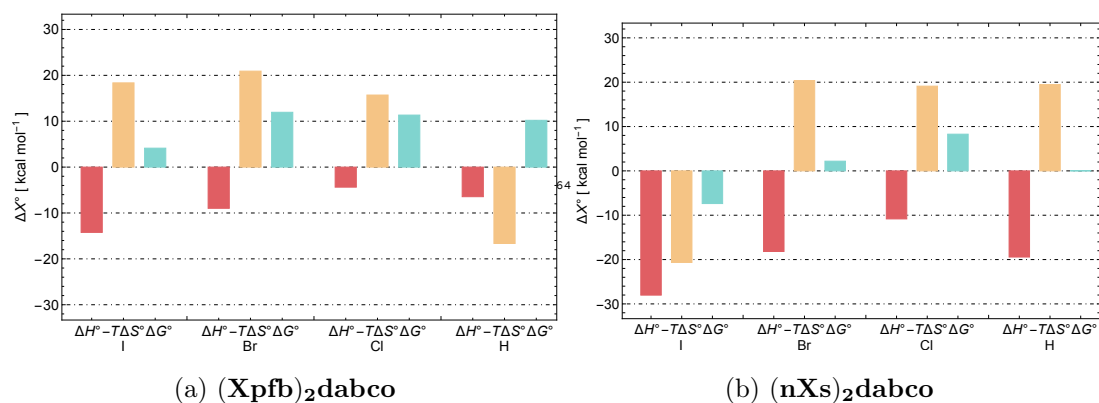
## A.6. Preostale plohe potencijalne energije



Slika 40: 2D plohe potencijalne energije za torzijske kutove  $\phi_A$  i  $\phi_B$  izračunate na M062X/MidiX razini teorije.<sup>ix</sup>



## A.7. Termokemijski podatci bez korekcija



Slika 41: Termodinamičke veličine svih proučavanih spojeva u plinskoj fazi. Frekvencijski račun proveden je na M062X/def2-TZVP razini teorije uz counterpoise korekciju BSSE.  $X = \{I, Br, Cl, H\}$

<sup>ix</sup>Energije su skalirane s obzirom na pripadajuće globalne minimume (a-f) i prikazane na istoj skali boja.

## Korištene kemikalije

Svi polazni spojevi i otapala navedeni su u Tab. 34 uz njihovo podrijetlo i čistoću. Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćavanja.

Tablica 34: Pregled podrijetla i čistoće polaznih spojeva.

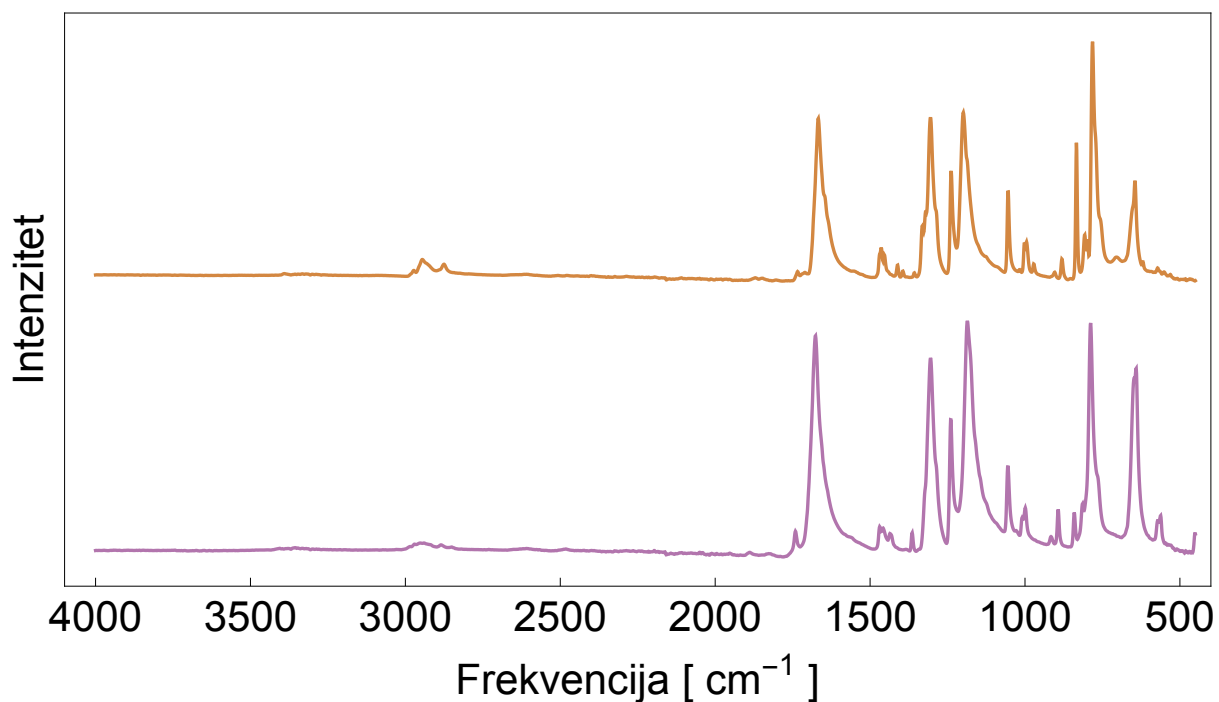
spoj	proizvođač	Mr	čistoća
<i>N</i> -klorsukcinimid	Merck	133,53	98%
<i>N</i> -bromsukcinimid	Merck	177,99	> 99%
<i>N</i> -jodsukcinimid	Sigma-Aldrich	224,98	95%
<i>N</i> -sukcinimid	sintetiziran	99,09	/
klorpentafluorbenzen	Kemika	202,51	99%
brompentafluorbenzen	Sigma-Aldrich	246,96	99%
jodpentafluorbenzen	Sigma-Aldrich	293,96	99%
pentafluorbenzen	Merck	168,06	98%
1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktan	Sigma-Aldrich	112,17	99%
acetonitril	Kemika	41,05	≥ 99%
aceton	Kemika	58,08	≥ 99%
benzen	Kemika	78,11	≥ 99%

## A.8. Difrakcijski podatci

Tablica 35: Kristalografski podatci solvata  $(\text{nis})_2\text{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$ .

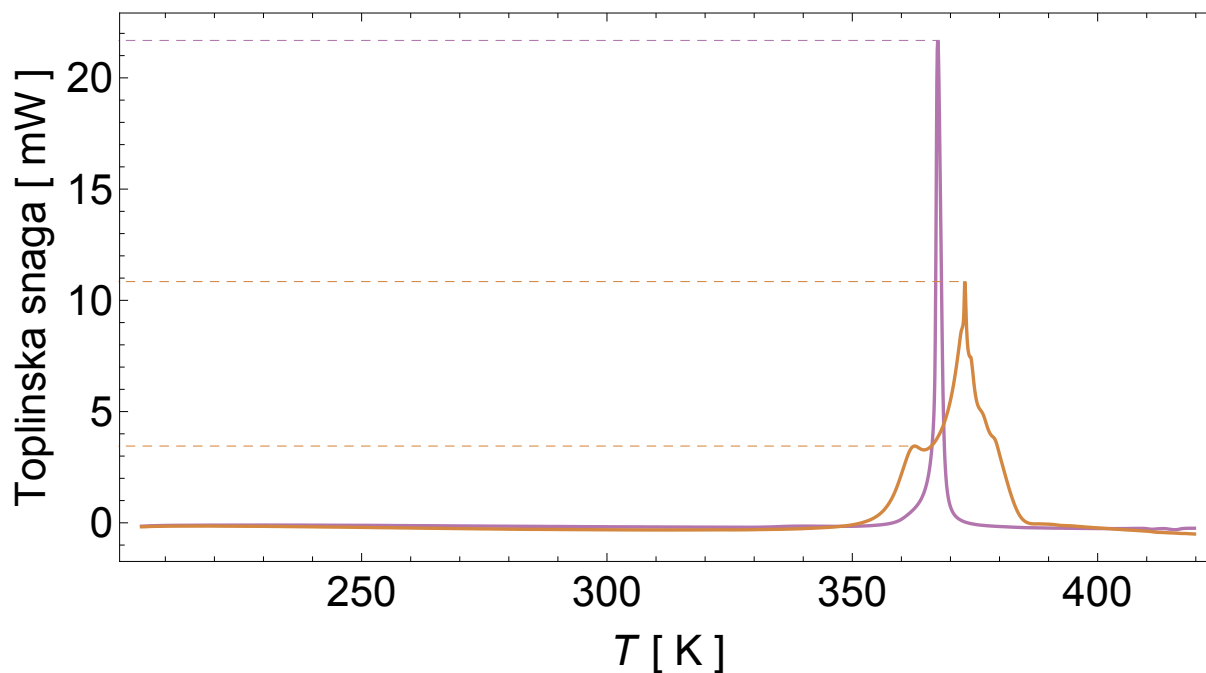
	$(\text{nis})_2\text{dabco} \times \text{C}_6\text{H}_6$
molekulska formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{O}_4\text{N}_4$
$M_r$	562.14
kristalni sustav	monoklinski
prostorna grupa	$C_2/c$
$a / \text{Å}$	24.841(5)
$b / \text{Å}$	9.185(5)
$c / \text{Å}$	10.678(5)
$\alpha / ^\circ$	90.000(5)
$\beta / ^\circ$	93.239(5)
$\gamma / ^\circ$	90.000(5)
$V / \text{Å}^3$	2432.4(18)
$Z$	4
$T / \text{K}$	293.0
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.535
$\lambda(\text{Mo} - \text{K}_\alpha) / \text{Å}$	0.71073
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.605
$2\theta$ raspon / $^\circ$	4.438 – 26.998
	$-31 \leq h \leq 30$
$hkl$ raspon	$-11 \leq k \leq 11$
	$-13 \leq l \leq 13$
$F(000)$	1080
broj izmjerenih refleksa	15189
broj neovisnih refleksa	2627
broj opaženih refleksa	1779
$R_{\text{int}}$	0.963
broj parametara	163
$R[F^2 > 2\sigma F^2]$	0.0825
$wR(F^2)$	0.1568
GOF	1.065

### A.9. Eksperimentalni infracrveni spektri



Slika 42: ATR-IR spektri izmjereni na praškastim uzorcima  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  (■) i  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  (■). Krivulje su korigirane za pomak bazne linije i normalizirane s obzirom na najveću vrijednost intenziteta na snimljenom IR području.

## A.10. Kalorimetrijske krivulje



Slika 43: DSC krivulje  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  (■), i  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  (■). Pomak bazne linije korigiran je s obzirom na mjerenje na praznoj posudici.

Maksimumi na obje krivulje (Sl. 43) odgovaraju eksplozivnom raspadu kokristala  $(\text{nis})_2\text{dabco}$  u jednom koraku pri temperaturi  $T = 367,40\text{ K}$  i  $(\text{nbs})_2\text{dabco}$  u dva koraka pri temperaturama  $T_1 = 362,73\text{ K}$  i  $T_2 = 372,90\text{ K}$  na nepoznate nusprodukte.

## Životopis

### OSOBNI PODATCI

Ime i prezime	Neven Golenić
Datum rođenja	23.10.1993.
Adresa	Naumovac 3d, 10 000 Zagreb, Hrvatska
E-mail	neven.golenic@gmail.com
Telefon	+385 99 7070 777

### OBRAZOVANJE

2015. – u tijeku	Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu; Sveučilišni diplomski studij kemije, istraživački smjer; usmjerenje: fizikalna i anorganska kemija, titula: magistar kemije (mag. chem.)
2012. – 2015.	Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu; Sveučilišni prediplomski studij kemije, istraživački smjer; titula: prvostupnik kemije (univ. bacc. chem.)
2008. – 2012.	XV. gimnazija, prirodoslovno-matematičko usmjerenje, modul: informatički

### ISTRAŽIVAČKO ISKUSTVO

2015. – 2018.	student-istraživač na projektu <i>Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava</i> , HRZZ; voditelj: doc. dr. sc. Dominik Cinčić
2016. – 2018.	student-istraživač na projektu <i>Razvoj supramolekulskih receptora aniona i kationa</i> , HRZZ; neposredni voditelj: doc. dr. sc. Gordan Horvat, voditelj: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić
2017. – 2018.	student-istraživač na projektu <i>Aktivnošću i in silico usmjeren dizajn malih bioaktivnih molekula</i> , HRZZ; voditelj: prof. dr. sc. Tomica Hrenar

### ZNANSTVENI SKUPOVI I KONFERENCIJE

25. – 27.5.2017.	PLUMED Meeting 2017, La Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA), Trst; poster: <i>Designing selective ion receptors: complexation affinities of calix[4]arene amide derivatives towards alkali-metal cations</i>
21. – 25.7.9.2016.	24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (CSCM24), Bol (Brač), Hrvatska; predavanje: <i>Tetramorphous system of 2-amino-4-methylpyridinium salicylate</i>
24.10.2015.	2. Hrvatski skup studenata kemičara (SiSK2015), Zagreb, Hrvatska; predavanje: <i>Tetramorfni sustav 2-amino-4-metilpiridin salicilata</i>
21. – 24.4.2015.	24. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska; poster: <i>Sinteza i karakterizacija polimorfnih forma 2-amino-4-metilpiridin salicilata</i>

## RADNO ISKUSTVO

2017. PLIVA d.o.o. / TEVA, vanjski suradnik na studentskom projektu *Računalno istraživanje polimorfa molekule entakapone metodom metadinamike*; voditelj; prof. dr. sc. Ernest Meštrović

## NAGRADE

2017. Posebna Rektorova nagrada za koorganizaciju 3. Simpozija studenata kemičara
2013. Posebna Rektorova nagrada za koorganizaciju Otvorenog dana kemijskog odsjeka

## ČLANSTVA

- Hrvatsko kemijsko društvo (HKD)
- Hrvatska kristalografska zajednica (HKZ)

## DODATNE AKTIVNOSTI

2013. – 2017. sudjelovanje u organizaciji i provedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
2015. – 2016. suradnik Organizacijskog odbora Simpozija studenata kemičara (SiSK), Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

## DODATNE VJEŠTINE

- Jezici hrvatski, engleski, francuski, njemački (osnove)
- Programski jezici Python, Fortran, Julia, Bash, Wolfram Mathematica, Pascal, HTML/CSS/Javascript, Matlab (osnove), C++ (osnove)
- Programski paketi Gaussian 09, Psi4, GROMACS, PLUMED, MOPAC, Quantum Espresso, NWChem, Dalton, CCP4, SHELLX, Mercury, Crystal explorer, VMD, git, TensorFlow
- Znanstveni interesi elektronska struktura molekula, molekularna dinamika, DFT, supramolekulska kemija, čvrsto stanje, strojno učenje